

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**Estudio químico de la reacción de geopolimerización
en medio alcalino**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA LA OBTENCIÓN
DEL GRADO DE BACHILLER EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN QUÍMICA**

AUTOR:

Álvaro Alejandro Castañeda Estremadoyro

ASESOR:

Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi

Lima, Octubre, 2019

RESUMEN

Los geopolímeros son materiales de construcción alternativos al concreto común, los cuales pueden cumplir la misma función, pero sin general grandes cantidades de gases de efecto invernadero. Estos son preparados a partir de una materia prima rica en aluminio y silicio, la cual es activada mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio y silicato soluble. La materia prima utilizada puede ser un residuo de alguna industria o proceso, por ejemplo, el generado de la producción de silicio elemental, la producción de energía mediante el consumo de combustibles fósiles y de la producción de acero. También se pueden utilizar derivados de minerales como materias primas para la preparación de geopolímeros, siendo el metacaolín la materia prima más utilizada de esta categoría.

El presente trabajo describe los estudios realizados con el fin de elucidar el rol de cada uno de los componentes de la solución activadora y la materia prima en la formación y características del geopolímero. Se ha estudiado el efecto del silicato y del hidróxido de sodio en la disolución de la materia prima, y se encontró que ambos cumplen un rol importante en este proceso y en la cinética de la reacción. Asimismo, se ha estudiado el efecto de la velocidad de liberación del aluminato y silicato de la materia prima, la liberación de estas especies afecta tanto a la composición final del geopolímero, como a la cinética de la reacción.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de las condiciones de curado y la cantidad de hidróxido de sodio en las propiedades mecánicas de estos materiales, se ha encontrado una relación clara entre estos parámetros y la resistencia a la compresión del geopolímero formado.

TABLA DE CONTENIDOS

1. Introducción	1
2. Impacto de la industria de la construcción en el medio ambiente	3
2.1. El concreto y su impacto en el medio ambiente	3
2.2. El adobe y su impacto en el medio ambiente	6
2.3. Los geopolímeros y su impacto en el medio ambiente	7
3. Los geopolímeros como materiales de construcción	10
3.1. Generalidades	10
3.2. Materias primas	11
3.2.1. <i>Fly ash</i> (cenizas volantes)	11
3.2.2. Metacaolín	13
3.2.3. Escoria granulada de alto horno	14
3.2.4. Residuo de catalizador de craqueo catalítico (SFCC)	15
3.2.5. Humo de sílice.....	16
3.2.6. Cenizas de cáscara de arroz	18
3.3. Reacción de formación de geopolímeros	20
3.3.1. Solución activadora	22
3.3.1.1. Efecto del silicato y el NaOH en la disolución de la materia prima a tiempos cortos.....	23
3.3.1.2. Efecto del silicato y el NaOH en la disolución de la materia prima a tiempos largos	28
3.3.2. Efecto de la materia prima.....	30
3.3.2.1. Efecto de la liberación de aluminato y silicato en el mecanismo de reacción.....	30
3.3.2.2. Solubilidad de silicato y aluminato en distintas materias prima	31
3.3.3. Estudios estructurales de geopolímeros de aluminio y silicio por resonancia magnética nuclear (RMN)	33
3.3.4. Propuesta del mecanismo de reacción para geopolímeros de aluminio y silicio	36
3.3.5. Estructura de geopolímeros de aluminio, silicio y calcio	39
3.4. Curado y su efecto en las propiedades mecánicas	41
4. Conclusiones	45
5. Bibliografía	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Comparación de masa (A) y efecto invernadero (índice de GWP) (B) de CO ₂ y NO _x liberados en la producción de cemento.....	6
Figura 2: Resumen de la proveniencia de la emisión de dióxido de carbono para el concreto Portland ordinario (OPC) y un geopolímero curado a 40°C.	9
Figura 3: Modelo conceptual del mecanismo de formación de geopolímeros.	21
Figura 4: Disolución de (a) Al, (b) Si y (c) Ca para sistemas de <i>fly ash</i> con soluciones activadoras con concentración de NaOH = 600 mM y distintas concentraciones de silicato soluble.	24
Figura 5: Imágenes obtenidas por SE-SEM de <i>fly ash</i> sin reaccionar y <i>fly ash</i> activado por 168 h con NaOH 600 mM y distintas concentraciones de silicato soluble.	26
Figura 6: Variación de intensidad de las bandas del estiramiento asimétrico Si-O-T de muestras con Na/Al=0.25.	27
Figura 7: Perfiles de disolución de Al y Si en: sílice geotérmica (GTS), cenizas de cáscara de arroz (RHA), metacaolín (MK), escoria granulada de alto horno (GBFS) y <i>fly ash</i> (FA) mediante lixiviación en una solución de NaOH 0.1 M.	32
Figura 8: Desplazamiento químico de los distintos tipos de estructura del ²⁹ Si en RMN.....	34
Figura 9: Espectros de RMN- ²⁹ Si de: A) Geopolímero con 224 días de curado, B) geopolímero con 7 días de curado, c) precursor de los geopolímeros.	35
Figura 10: Mecanismo de reacción planteado en 5 etapas: 1) disolución de la materia prima, 2) adsorción de los aluminatos en la superficie de la materia prima, 3) desorción de los aluminatos en la superficie, 4) crecimiento del geopolímero y 5) entrecruzamiento de geles ya desarrollados.	38
Figura 11: Espectros de RMN- ²⁹ Si de: geopolímero A (42.1% CaO, 53.8% SiO ₂ y 4.1% Al ₂ O ₃), geopolímero B (53.2% CaO, 43.3% SiO ₂ y 3.4% Al ₂ O ₃), geopolímero C (40.3% CaO, 58.2% SiO ₂ y 1.5% Al ₂ O ₃) y geopolímero D (51.9% CaO, 46.8% SiO ₂ y 1.3% Al ₂ O ₃).	39
Figura 12: Estructuras correspondientes a la nomenclatura Q ⁿ , donde n= 0, 1, 2, 3, 4. (T= Si, Al)	40
Figura 13: Gráficas de resistencia a la compresión de geopolímeros de <i>fly ash</i> en función a la temperatura de curado y NaOH con tiempos de curado de: A) 24 h y B) 48 h.....	43
Figura 14: Efecto del tiempo de curado, temperatura de curado y duración total del curado en la resistencia a la compresión en geopolímeros de <i>fly ash</i>	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición de <i>fly ash</i> proveniente de distintos tipos de carbón.....	12
Tabla 2: Composición mineralógica de <i>fly ash</i> de distintos tipos de carbón y producción. ...	12
Tabla 3: Composición química del metacaolín determinada por fluorescencia de rayos X (FRX).....	14
Tabla 4: Composición de la escoria granulada de alto horno obtenida en distintas partes del mundo.	15
Tabla 5: Composición del residuo de catalizador de craqueo catalítico reportada por distintos autores.	16
Tabla 6: Composición química del humo de sílice generado durante la producción de diferentes aleaciones de silicio.....	18
Tabla 7: Distintas composiciones (% en masa) de las cenizas de cáscaras de arroz utilizadas por distintos autores.....	19



Abreviaturas

BFS	<i>Blast furnace slag</i> o escoria de alto horno
cm	centímetros
FA	<i>Fly ash</i> o cenizas volantes
FRX	Fluorescencia de rayos X
g	Gramos
GBFS	<i>Granulated blast furnace slag</i> o escoria granulada de alto horno
GFA	<i>Gladstone fly ash</i> o cenizas volantes de Gladstone
GTS	<i>Geothermal sílica</i> o sílice geotérmica
GWP	<i>Global warming potential</i> o potencial para el calentamiento global
h	Horas
IR	<i>Infrared</i> o infrarroja
LOI	<i>Loss on ignition</i> o pérdida por ignición
M	Molar
MK	Metacaolín
MPa	Mega pascales
OPC	<i>Ordinary Portland cement</i> o cemento Portland ordinario
ppm	partes por millón
RHA	<i>Rice hulk ash</i> o cenizas de cáscara de arroz
RMN	Resonancia magnética nuclear
SE	<i>Scattered electrons</i> o electrons dispersados
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> o microscopía electrónica de barrido
SFCC	<i>Spent fluid catalytic catalyst</i>

1. Introducción

En la actualidad, el planeta Tierra y sus habitantes están atravesando una crisis, reflejada en diversos problemas como el calentamiento e incremento del nivel del mar, mayor frecuencia de desastres naturales, los cambios climáticos extremos, y, como consecuencia de lo anterior, la extinción de fauna y flora alrededor del mundo.¹ Todos estos problemas son consecuencia del calentamiento global, es decir, del incremento de la temperatura sobre la superficie terrestre, que es causado por una intensificación del efecto invernadero. Este efecto es producido por los gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre (vapor de agua, dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos y los clorofluorocarbonos) que reflejan la radiación proveniente de la Tierra nuevamente hacia su superficie, permitiendo su calentamiento y manteniendo una temperatura promedio de 18°C.¹ Antiguamente, existía un equilibrio entre los gases de efecto invernadero producidos por la Tierra (y sus habitantes) y la atmósfera (como el ciclo del carbono para el CO₂, por ejemplo), sin embargo, la actividad humana en las últimas décadas ha estado perturbado este equilibrio, debido a la inmensa emisión de gases de efecto invernadero. Por ende, existe una mayor concentración de estos gases en la atmósfera y el efecto invernadero se ve intensificado, sobre calentando la Tierra.

Para tratar de restaurar este equilibrio, o al menos reducir la intensificación del efecto invernadero, se está tratando de controlar las emisiones en las distintas actividades humanas que las generan. Uno de los gases más producidos por el hombre es el dióxido de carbono. Se estima que se producen alrededor de 26000 millones de toneladas de dióxido de carbono anualmente.^{2,3} Este gas es principalmente generado por la combustión de combustibles fósiles y la producción de cemento (materia principal en la industria de la construcción), actividades que contribuyen con aproximadamente el 8% de las emisiones totales de dióxido de carbono (4% correspondiente a la combustión de combustibles fósiles para alcanzar las elevadas

temperaturas de reacción y 4% a la reacción de formación del clinker).³ Es por esto que se busca desarrollar nuevos materiales de construcción que puedan cumplir las mismas funciones que el concreto, pero con un menor impacto negativo en el medio ambiente.

Se ha intentado trabajar con el adobe, un material de construcción producido a partir de tierra, arena y fibras vegetales, el cual prácticamente no emite dióxido de carbono durante su producción, sin embargo, las propiedades mecánicas del adobe son bastante deficientes en comparación a las del concreto. Una de las alternativas más estudiadas en los últimos años son los geopolímeros, que son aluminosilicatos amorfos sintetizados a partir de materiales ricos en silicio y aluminio. Si bien estos materiales tienen una emisión de dióxido de carbono superior a la del adobe, es inferior a la del concreto y presentan propiedades comparables. Estos materiales son preparados mediante la activación alcalina o ácida, siendo la más estudiada la alcalina, de una materia prima rica en silicio y aluminio, la cual puede ser un residuo de algún proceso industrial. Esta mezcla es generalmente (pero no necesariamente) calentada a temperaturas entre 0 y 100 °C. Estos materiales de construcción presentan una ventaja doble con respecto al medio ambiente en comparación al concreto, ya que estos no solo son preparados a menores temperaturas (menor consumo energético y menor emisión de gases de efecto invernadero), sino que pueden utilizar como materia prima desechos de otras industrias.

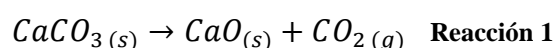
Este trabajo presenta una breve comparación de los beneficios y desventajas ambientales de los geopolímeros. Luego se describen las distintas materias primas utilizadas para la producción de geopolímeros, sus características físicas y su composición química. Similarmente, se realizará un resumen de las investigaciones realizadas hasta la fecha sobre los distintos parámetros (composición de la materia prima, la solución activadora y las condiciones de curado) que pueden afectar la reacción de geopolimerización. Estos parámetros pueden afectar tanto el mecanismo de reacción de geopolimerización, así como las propiedades mecánicas finales del material.

2. Impacto de la industria de la construcción en el medio ambiente

2.1. El concreto y su impacto en el medio ambiente

El concreto es un material de construcción compuesto por un aglomerante al cual se le añaden distintos componentes, siendo los más comunes arena y grava.⁴ El aglomerante del concreto más utilizado hoy en día es el cemento, siendo el cemento más común el cemento Portland ordinario (OPC por sus siglas en inglés). El concreto es conocido por su elevada resistencia a la compresión, pudiendo ir desde casi 50 MPa hasta valores superiores a los 100 MPa, haciéndolo un material cuya producción es de interés a nivel mundial.⁵ En los últimos años, la producción mundial de cemento ha ido incrementando notoriamente y se estima que en el 2018 se produjeron 4,000 millones de toneladas de cemento.⁶ Al ser uno de los materiales más producidos a nivel mundial, es importante tener en cuenta las implicancias ambientales que tiene su producción.

El cemento, componente principal del concreto, está compuesto principalmente de clínker, cuya composición es, principalmente, de silicatos y aluminatos de calcio. El clínker se prepara a partir de caliza (carbonato de calcio) y arcilla (aluminatos y silicatos de sodio), haciéndolos reaccionar a elevadas temperaturas (proceso de incineración). En primer lugar, a 600°C el carbonato de calcio se descompone a óxido de calcio (reacción 1) y luego a 1400°C el óxido de calcio reacciona con los aluminatos y silicatos de sodio para dar lugar a los silicatos y aluminatos de calcio.^{4,7}

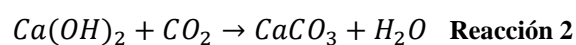


La producción de cemento emite grandes cantidades de dióxido de carbono, principalmente debido al proceso de incineración mencionado, siendo este el factor más

importante a estudiar al evaluar la producción de dióxido de carbono proveniente del cemento. Se estima que alrededor del 85% de la emisión de dióxido de carbono generada en la producción del concreto proviene de la fabricación del cemento.⁸ Esta emisión se separa en dos contribuyentes principales, la calcinación del carbonato de calcio (reacción 1) y las emisiones relacionadas con la producción de la energía necesaria para la temperatura de calcinación.⁴

Del total de dióxido de carbono generado en la producción del concreto el porcentaje que proviene de la fabricación del cemento varía dependiendo del tipo de planta, yendo desde 62% hasta 97%. Los valores reportados varían desde 0.6 hasta 1.2 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de cemento.⁸ En los últimos tiempos, se ha intentado reducir las emisiones de dióxido de carbono, para ello se empezó a utilizar distintos aditivos en la producción del cemento, como puzolana o *fly ash* (cenizas volantes producidas durante la combustión del carbón), pues cumplen la misma función que el clínker en el cemento, pero sin la necesidad de ser calcinados. Al ir disminuyendo la cantidad de clínker utilizado, las emisiones de CO₂ disminuyen.⁸

Otro factor para tener en cuenta al calcular la emisión de dióxido de carbono es la carbonatación del hidróxido de calcio, la cual, a diferencia de la producción del cemento, consume dióxido de carbono. Esta se puede simplificar como la reacción opuesta a la que sucede durante la calcinación, y se muestra en la reacción 2. Durante la vida útil del cemento en el concreto, el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) presente en el cemento puede sufrir el proceso de carbonatación, es decir, absorber y reaccionar con el dióxido de carbono del aire, dando lugar al carbonato de calcio.⁹ Teniendo en cuenta este factor, la cantidad de dióxido de carbono emitida por el cemento es menor que la que se podría esperar.



Este fenómeno sucede solamente en la superficie del material, haciendo de este un proceso lento. Aparte de consumir dióxido de carbono, está reportado que el concreto completamente carbonatado tiene una resistencia mayor que la del concreto convencional, siendo 20%-30% más fuerte.⁹

Aparte del dióxido de carbono, la producción de cemento también produce otros gases de efecto invernadero, pero en menor cantidad. Estos son consecuencia de la gran cantidad de combustible quemado durante el proceso de calcinación, ya que es sabido que el combustible contiene compuestos tanto nitrogenados como azufrados.¹⁰ El dióxido de carbono es el gas de efecto invernadero más liberado en la combustión, seguido por los óxidos de nitrógeno (NO_x).¹⁰ En el 2007, las emisiones de dióxido de carbono en China fueron de 800 millones de toneladas, seguidas por las de NO_x que fueron de 1.57 millones de toneladas y 0.4 millones de toneladas de SO₂.¹¹ Asimismo, hay estudios que estiman la emisión de 3.7 kg de NO_x por tonelada de clínker.¹² A pesar de que estos gases se emiten en mucha menor cantidad, su impacto en la atmósfera es mayor que el del CO₂. Esto se puede ver en la figura 1: la masa de los óxidos de nitrógeno es prácticamente despreciable con respecto al dióxido de carbono, sin embargo, por producir un efecto invernadero más fuertes, el efecto de estos es casi igual al 40% del efecto del dióxido de carbono.¹⁰ Esto se debe a que los NO_x tienen un mayor índice GWP (*global warming potential*), es decir, pueden atrapar más calor que el CO₂ en un tiempo determinado.¹³ La reducción de las emisiones de los óxidos de nitrógeno es más sencilla que la del dióxido de carbono. Existen distintos métodos, entre ellos uno basado en el uso de urea como un agente reductor, para promover la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno gas, llegando a tener una eficiencia del 80-90%. (N₂).¹⁴ El dióxido de azufre no presenta un gran problema, debido a que la piedra caliza, principalmente carbonato de calcio, actúa como una trampa natural para estos gases.

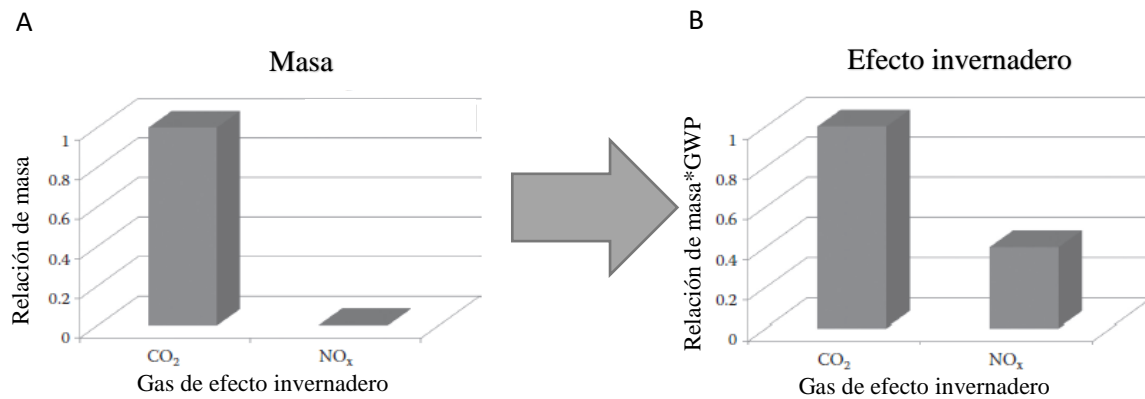


Figura 1: Comparación de masa (A) y efecto invernadero (índice de GWP) (B) de CO₂ y NO_x liberados en la producción de cemento.¹⁰

2.2.El adobe y su impacto en el medio ambiente

El adobe es el otro extremo de la industria de la construcción, ambientalmente hablando, ya que, a diferencia del concreto, este prácticamente no emite gases de efecto invernadero, siendo esto su mayor ventaja. Este es un material de construcción utilizado desde la antigüedad y se sigue utilizando hoy en día, aunque en menor medida que el concreto. Este material es preparado a partir de tierra, arena y otros materiales dependiendo de la zona. A diferencia del concreto, este material no tiene una resistencia a la compresión elevada: se reportan valores que van desde 0.79 MPa hasta 6.1 MPa en bloques de adobe reforzados con fibra, valores bastante pequeños en comparación con los 60 MPa alcanzados por el concreto.¹⁵⁻¹⁷

La gran ventaja de este material de construcción se encuentra en el impacto ambiental y económico, ya que al ser fabricado con materia prima local y de simple obtención, y no utilizar procesos complejos ni altas temperaturas, su producción es razonablemente barata y las emisiones de dióxido de carbono son muy bajas. Se ha estimado que los valores de emisiones del adobe se encuentran alrededor de 22 kg de dióxido de carbono por tonelada de adobe, siendo casi despreciable en comparación con los valores de emisión del concreto, los cuales se encuentran alrededor de 600-1200 kg de dióxido de carbono por tonelada de concreto.¹⁸

En resumen, en términos ambientales, el adobe es mejor que el concreto pero la gran desventaja de este material son sus pobres propiedades mecánicas. Hoy en día la población que vive en edificios es mucho mayor y la cantidad de esta irá incrementando al incrementar la población mundial. El adobe, debido a su pobre resistencia, no puede ser utilizado para construir edificios grandes, haciéndolo una alternativa con aplicaciones limitadas.

2.3. Los geopolímeros y su impacto en el medio ambiente

Debido al impacto ambiental consecuencia de las grandes emisiones de gases de efecto invernadero por parte del concreto, se busca desarrollar otros materiales de construcción. Un material con gran potencial es el geopolímero. Idealmente, este sería un material que podría sustituir al concreto, debido a que puede alcanzar valores de resistencia a la compresión similares o superiores, pero sin emitir una cantidad elevada de gases de efecto invernadero.¹⁹ La reacción de polimerización no produce dióxido de carbono, por lo cual no es necesaria tenerla en cuenta (a diferencia de la calcinación de los carbonatos en el caso de cemento).²⁰

Sin embargo, existen distintas posturas con respecto a este nuevo material de construcción. Por un lado, Louise K. Turner y colaboradores aseguran que este material incluso contamina más que el mismo concreto.²⁰ Para calcular las emisiones de dióxido de carbono se toman en cuenta los costos de producción de la materia prima (silicato sódico e hidróxido de sodio), así como el transporte. Según el grupo de investigación mencionado, en Australia la producción de geopolímeros es prácticamente igual de ambientalmente costosa que la del concreto. Esto se debe a que se consume bastante energía en la producción del silicato sódico y en el curado (a 40°C por 24 horas). Un diagrama ilustrativo sobre todos los gastos se presenta en la figura 2.²⁰ En la figura se puede apreciar cómo al silicato se le atribuye una emisión de 156 kg de dióxido de carbono por m³ de material, siendo este el componente que más suma a

las emisiones correspondientes a los geopolímeros. Asimismo, se observa la contribución de otros factores, como el costo de producción de los agregados, el curado, el hidróxido de sodio y el transporte. Para el concreto sucede algo similar, la gran mayoría de la emisión corresponde al cemento, siendo este responsable de 269 kg de dióxido de carbono por m³ de material. El concreto y el geopolímero comparten varios parámetros (transporte, agregados, etc) teniendo valores bastante similares entre sí. Solo difieren en el curado, dado que el concreto cura a temperatura ambiente mientras que el geopolímero curó a 40°C.

Por otro lado, hay otros que afirman lo contrario. El profesor Joseph Davidovits, que acuñó el término geopolímero, asegura que la información utilizada en estos estudios es errónea y que los geopolímeros tienen emisiones mucho menores que el concreto Portland ordinario.²¹ Él resalta que estos autores cometen principalmente dos errores. En primer lugar, al no tener información del proveedor de la solución de silicato sódico, estos estiman un valor de emisión de CO₂ correspondiente a la producción del silicato de sodio.²² Davidovits sugiere que ellos han estimado mal la emisión asociada al silicato, al no conocer el tipo de silicato sódico utilizado, llevando esto a un incremento erróneo de 87 kg dióxido de carbono por m³ de geopolímero. Asimismo, Turner y colaboradores toman como modelo el geopolímero curado a 40°C, cometiendo otro error, ya que, según Davidovits, el geopolímero utilizado comercialmente es de curado a temperatura ambiente, por lo cual también habría que restar la cantidad correspondiente al calentamiento (40 kg dióxido de carbono por m³ de geopolímero). Finalmente, en el mejor de los casos, según Davidovits el geopolímero tendría una emisión de 169 kg de dióxido de carbono/m³ de material, frente a los 354 kg de dióxido de carbono/m³ del concreto.²¹

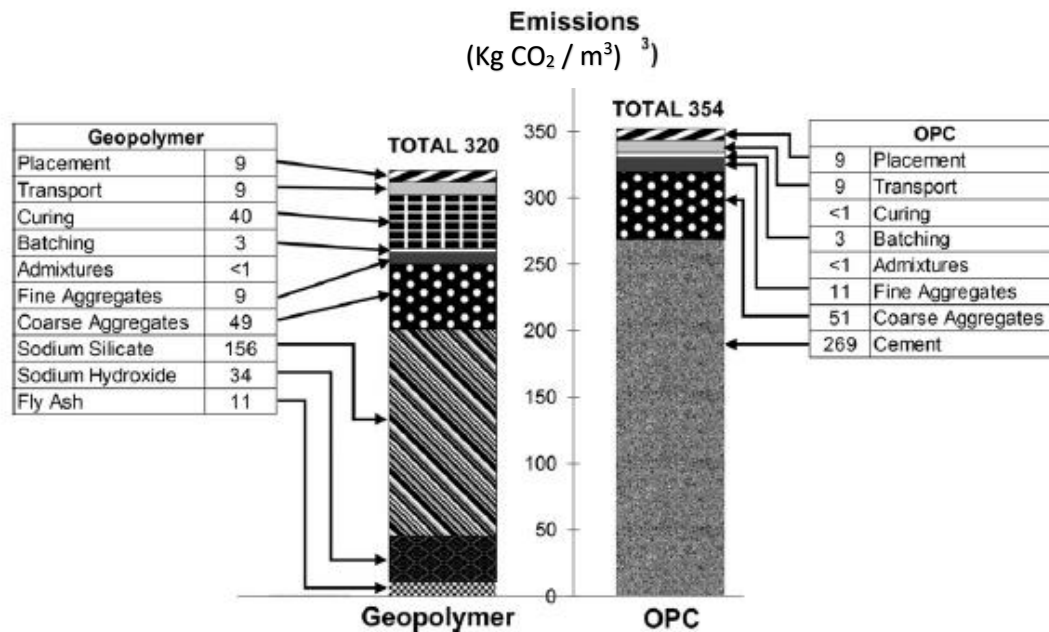


Figura 2: Resumen de la proveniencia de la emisión de dióxido de carbono para el concreto Portland ordinario (OPC) y un geopolímero curado a 40°C.²⁰

En general, ambos autores tienen un punto común, siendo este que los geopolímeros pueden llegar a ser materiales de construcción más amigables con el medio ambiente que el concreto, pero bajo ciertas condiciones. El rango de emisiones de dióxido de carbono asociado a los geopolímeros puede variar, dependiendo de la manera en la que se obtiene el silicato sódico y a las condiciones de curado. Al ver la postura de ambos autores queda claro que el futuro de estos materiales podría encontrarse en el área de geopolímeros que utilicen soluciones de silicato de sodio de baja concentración, así como que curen a temperatura ambiente. En caso contrario, estos podrían alcanzar emisiones similares a las del concreto basado en OPC. A pesar de esto, los geopolímeros tienen además la ventaja de poder reutilizar desechos ricos en Si y Al generados en distintas industrias, esto evita los costos económicos y ambientales para su disposición.

3. Los geopolímeros como materiales de construcción

3.1. Generalidades

Como se mencionó anteriormente, los geopolímeros son aluminosilicatos amorfos sintetizados a partir de materiales ricos en silicio y aluminio. Estos compuestos consisten en redes covalentes de aluminosilicatos, cuya estructura depende de la proporción de Si:Al en la materia prima. Estas redes suelen ser amorfas, a diferencia de las zeolitas las cuales también son aluminosilicatos pero de estructura cristalina y, por ende, propiedades distintas.²³ Los geopolímeros son preparados mediante la reacción de la materia prima de interés con una solución activadora compuesta, frecuentemente, de hidróxido de sodio y silicato de sodio soluble. Esto resulta en la formación de una especie de gel el cual luego es sometido a un proceso de curado, que puede ser a distintas temperaturas (ambiente, 30°C, 40°C, etc.) y desde horas hasta varios días.

Por lo general, todas las materias primas utilizadas en la producción de geopolímeros son ricas en aluminio y silicio, pero este no es el único requerimiento. También es importante que el material sea mayormente amorfo y que tenga un tamaño de partícula relativamente pequeño, esto con la finalidad de que el material tenga una alta reactividad y así las reacciones de geopolimerización se puedan dar a bajas temperaturas.²⁴ Aquellos residuos que sean ricos en silicio pero no en aluminio, y viceversa, pueden ser igualmente utilizados en la preparación de geopolímeros, sin embargo, tendrán que ser mezclados con otros materiales que sí tengan tanto silicio como aluminio.²⁵ Estos pueden ser utilizados para variar la proporción de silicio y aluminio en la materia prima, cambiando así la estructura final y propiedades del geopolímero.

Las propiedades y aplicaciones de los geopolímeros se ven drásticamente afectadas dependiendo de la proporción de silicio y aluminio en el material final.²³ Una proporción similar de silicio y aluminio (Si:Al=1; 2; 3) crea una red tridimensional que forma un material

rígido con aplicaciones en la industria de la construcción, mientras que materiales con una elevada cantidad de silicio en comparación con la de aluminio ($\text{Si:Al} > 15$) brindan propiedades similares a las de un gel o polímero convencional, es decir, menos rívido.²⁶

3.2. Materias primas

3.2.1. *Fly ash* (cenizas volantes)

Al residuo sólido pulverizado producto de la combustión de carbón en plantas de energía térmica se le denomina *fly ash* (cenizas volantes). Este es recolectado para evitar que se libere a la atmósfera. Las partículas suelen tener forma esférica, con tamaños de partícula que van desde valores menores a una micra hasta 150 micras.²⁷ El tamaño depende del sistema de recolección utilizado. La cantidad de carbón que se quema a nivel mundial es elevada, rodeando los 600 millones de toneladas anuales. Debido a esto, la cantidad de *fly ash* producido es exorbitante, llegando a alrededor de 500 millones de toneladas anuales.²⁸ Se estima que, en promedio, solamente el 16% del *fly ash* producido a nivel mundial es utilizado y el resto es desechado en vertederos.²⁸ Debido a esto, es importante encontrar más usos para este material.

La composición de este material varía dependiendo del carbón utilizado. Existen 4 tipos de carbón mineral: antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignito. En la tabla 1 se muestran las composiciones de *fly ash* provenientes de distintos tipos de carbón, en esta se puede observar como todos los *fly ash* son ricos en sílice y alúmina, pero presentan diferencias dependiendo del tipo de carbón de procedencia. El *fly ash* obtenido del carbón bituminoso es mucho menos rico en calcio y óxido de magnesio que los otros dos. A este tipo de *fly ash* se le denomina como tipo F, mientras que al *fly ash* rico en calcio (como el proveniente del carbón lignito y sub-bituminoso) se le denomina de tipo C.²⁸ Los tres tipos de *fly ash* presentan

perdidas por ignición (LOI por sus siglas en inglés) pero el *fly ash* de tipo F suele presentar mayores pérdidas que el tipo C.

Tabla 1: Composición de *fly ash* proveniente de distintos tipos de carbón.²⁷

Componente (% en masa)	Tipo de carbón		
	Bituminoso (Tipo F)	Sub-bituminoso (Tipo C)	Lignito (Tipo C)
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃	15-35	20-30	10-25
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO ₃	0-4	0-2	0-10
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
K ₂ O	0-3	0-4	0-4
LOI	0-15	0-3	0-5

LOI: loss on ignition

Ambos tipos de *fly ash* (tipo F y tipo C) suelen ser mayormente amorfos, pero varían con el tipo de carbón quemado, el *fly ash* tipo F suele ser menos amorfo.²⁷ En la tabla 2 se puede observar cómo el *fly ash* proveniente de carbón bituminoso tiene menor porcentaje de material amorfo, seguido por aquellos provenientes del carbón sub-bituminoso. El *fly ash* obtenido del carbón lignito tiene una mayor cantidad de materia amorfa. Asimismo, se puede observar que la fase cristalina de cualquier tipo de *fly ash* tiene una cantidad considerable de cuarzo y mullita.²⁹

Tabla 2: Composición mineralógica de *fly ash* de distintos tipos de carbón y producción.²⁷

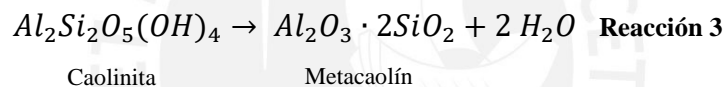
Tipo de carbón	Composición (% en masa)					
	Amorfo	Cuarzo	Mullita	Magnetita	Hematita	LOI (%)
Bituminoso	72.1	4.0	12.6	6.2	1.6	3.5
Bituminoso	70.1	3.2	3.3	17.2	4.7	1.5
Bituminoso	55.6	6.2	19.8	5.6	3.1	9.7
Bituminoso	54.2	8.3	23.5	4.4	2.1	7.5
Sub-bituminoso	90.2	2.9	6.1	-	-	0.8
Sub-bituminoso	83.9	4.1	10.2	-	1.4	0.4
Sub-bituminoso	79.8	8.7	11.5	-	-	0.8
Lignito	94.5	4.6	-	-	-	0.9

LOI: loss on ignition

La composición y porcentaje de amorficidad determinan si el *fly ash* es un buen material de partida para formar geopolímeros. Como se mencionó anteriormente, se requiere que estos tengan cantidades elevadas de silicio y aluminio, y se recomienda, además, que el material sea en gran proporción amorfo. Se han reportado geopolímeros preparados a base de *fly ash* que llegan a alcanzar valores de resistencia a la compresión elevados, de 70 a 80 MPa, e incluso 90 MPa.^{19,30,31}

3.2.2. Metacaolín

El metacaolín es un material puzolánico obtenido de la calcinación de la caolinita. Para ello, la caolinita debe ser calentada a temperaturas de alrededor de 650-900 °C por una o dos horas, para poder deshidratarse, tal como se muestra en la reacción 3, donde se parte de la caolinita y se llega al metacaolín.^{32,33}



El calentamiento rompe la estructura de la caolinita removiendo los grupos hidroxilo unidos al aluminio y da lugar a una estructura amorfa, haciéndola un material altamente reactivo. El calentamiento de la caolinita a mayores temperaturas incentiva la formación de mullita (cristalina) por lo que la temperatura debe mantenerse cerca de la mencionada para mantener el material con un bajo contenido cristalino y, por ende, más reactivo. Los calentamientos muy prolongados también pueden producir el mismo fenómeno.

El resultado de esta calcinación es un polvo blanco, con un tamaño de partícula de alrededor de 1 a 2 micras. Estas partículas tienen forma plana, similar a una placa, el cual ha sido confirmado mediante análisis por SEM.³² Estas propiedades hacen que el metacaolín pueda alcanzar áreas superficiales elevadas (15 m²/g) en comparación con el OPC (<1 m²/g) y el *fly ash* (1-2 m²/g) haciéndolo un material bastante más reactivo.

El metacaolín es rico en silicio y aluminio, por lo que es ideal para formar un geopolímero. Un ejemplo de su composición se muestra en la tabla 3.³² Como se puede ver, el metacaolín está compuesto, principalmente, de óxido de silicio y de aluminio. El alto contenido en silicio y aluminio, así como la alta amorficidad y área superficial del material, permiten que se lleguen a formar geopolímeros con resistencias a la compresión muy elevadas. Se han reportado valores que van desde los 26 MPa hasta casi 90 MPa.^{34,35}

Tabla 3: Composición química del metacaolín determinada por fluorescencia de rayos X (FRX).³²

Componente	% en masa
SiO ₂	51.52
Al ₂ O ₃	40.18
Fe ₂ O ₃	1.23
CaO	2.00
MgO	0.12
K ₂ O	0.53
SO ₃	-
TiO ₂	2.27
Na ₂ O	0.08
LOI	2.01

LOI: loss on ignition

3.2.3. Escoria granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno (*granulated blast furnace slag* o GBFS por sus siglas en inglés) es un subproducto de la industria metalúrgica, específicamente de la industria que se encarga de la producción de arrabio, un intermediario en la producción de acero.^{33,36} La producción de arrabio calienta óxido de hierro y coque en un alto horno, aproximadamente 1600°C. A la salida del horno se obtiene el arrabio fundido con la escoria (escoria de alto horno o BFS) flotando encima.³³ Esta escoria es separada y enfriada. Cuando se enfría de manera lenta, se forma un material cristalino poco reactivo que se utiliza como agregado en algunos concretos. Si se enfría rápidamente, se forma un material amorfo conocido como la escoria granulada de alto horno^{33,36}. Se produce una gran cantidad de escoria anualmente, estimándose

que en el 2018 se produjeron alrededor de 300-360 millones de toneladas de escoria proveniente de la producción de hierro y 190-290 millones de toneladas de escoria proveniente de la producción de acero.³⁷

La composición de este material (tabla 4) es muy distinta a la de los otros precursores de geopolímeros.³⁶ Como se puede observar, la GBFS suele tener un contenido elevado de calcio y de silicio, ambos, normalmente, por encima del 33% en masa. Además, se puede ver que todos tienen una cantidad considerable de aluminio y de magnesio. Esto le brinda a este material la posibilidad no solo de formar geopolímeros de aluminio y de silicio, como los otros materiales anteriormente mencionados, sino también de formar otra clase de redes con calcio y silicio, similares a las del concreto.

Tabla 4: Composición de la escoria granulada de alto horno obtenida en distintas partes del mundo.³⁶

Procedencia	Componente (% en masa)						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	S
Reino Unido	40	35	16	6	0.8	0.6	1.7
Canadá	40	37	18	10	1.2	0.7	2.0
Francia	43	35	16	8	2.0	0.5	0.9
Alemania	42	35	16	7	0.3	0.8	1.6
Japón	43	34	12	5	0.5	0.6	0.9
Rusia	39	34	14	9	1.3	1.1	1.1
Suráfrica	34	33	16	14	1.7	0.5	1.0
Estados Unidos	41	34	10	11	0.8	0.5	1.3

3.2.4. Residuo de catalizador de craqueo catalítico (SFCC)

El petróleo es refinado en una serie de procesos, uno de los más comunes es el craqueo catalítico, el cual consiste en reducir la longitud de los hidrocarburos, para obtener así fracciones de compuestos de menor peso molecular.³⁸ Los catalizadores utilizados con más frecuencia suelen estar compuestos de sílice y alúmina (zeolitas), y tienen estructuras con una elevada área superficial.³⁸ Estos catalizadores tienen un tiempo de vida corto, y son

reemplazados con regularidad, desechando el catalizador gastado (conocido como *spent fluid catalytic cracking catalyst* o SFCC, por sus siglas en inglés). Se estima que se generan alrededor de 170 000 toneladas de SFCC anualmente.^{39,40}

Existen algunas diferencias entre el catalizador antes y después de su uso. Inicialmente, las partículas del catalizador tienen forma esférica y un tamaño de partícula entre 20 y 100 micras.³⁸ Luego de su uso, tanto su forma de partícula como su tamaño cambian. Las partículas pierden su forma esférica y pasan a tener morfologías irregulares con tamaños más reducidos entre 0.1 y 30 micras.³⁸

A pesar de variar en sus propiedades físicas, la composición química del catalizador antes y después de ser utilizado se mantiene bastante similar, siendo principalmente sílice y alúmina. La composición del SFCC se puede observar en la tabla 5, donde se observa que el resto de componentes del SFCC se encuentran en cantidades inferiores a 1% en peso.^{38,41} El SFCC también presenta tanto entornos cristalinos como amorfos.^{38,41,42}

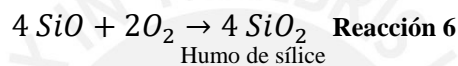
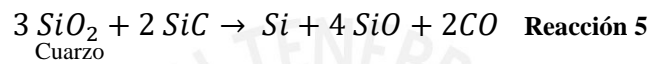
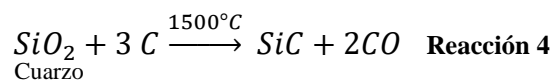
Tabla 5: Composición del residuo de catalizador de craqueo catalítico reportada por distintos autores.^{38,41}

Componente (% en masa)	Autores	
	<i>Trochez et al.</i> ⁴¹	<i>Payá et al.</i> ³⁸
SiO₂	48.09	48.2
Al₂O₃	41.57	46.0
Fe₂O₃	0.91	0.95
CaO	0.22	< 0.01
MgO	0.13	< 0.01
Na₂O	-	0.5
K₂O	0.09	< 0.01
TiO₂	0.85	-
LOI	2.19	1.5

3.2.5. Humo de sílice

El humo de sílice es un material producido en los hornos de arco eléctrico como un subproducto de la producción de silicio elemental o de alguna aleación de este. En este proceso se calienta

cuarzo (dióxido de silicio) de alta pureza a 2000°C en el horno mencionado.⁴³ Se agrega carbón, coque y pequeños trozos de madera al proceso para ayudar a remover el oxígeno del cuarzo. El proceso químico consta de 3 partes. A 1500°C el cuarzo reacciona con el carbono para dar lugar a un carburo de silicio y monóxido de carbono (reacción 4). A 1800°C el carburo reacciona con el cuarzo sin reaccionar, dando lugar al silicio elemental, monóxido de silicio y monóxido de carbono (reacción 5). Este monóxido de silicio es finalmente oxidado con el oxígeno del aire dando lugar a dióxido de silicio en forma de humo de sílice (reacción 6).⁴³



El silicio elemental es recogido en la parte inferior del horno, mientras que el óxido de silicio restante se condensa en pequeñas partículas esféricas en la parte superior. Estas partículas son separadas de los trozos restantes de madera y carbón utilizando un ventilador gigante. Al ser el humo de sílice bastante más liviano que los trozos de material sin quemar, este es transportado por la corriente de aire hacía un compartimiento distinto.⁴³

En general, las partículas de humo de sílice son bastante pequeñas (el 95% de ellas posee un tamaño menor a una micra) y su área superficial es sumamente elevada (alrededor de 15 y 30 m²/g), lo que lo hace extremadamente reactivo.⁴³ La composición del humo de sílice depende de la aleación de silicio formada en el proceso. Se puede observar su composición en la tabla 6, donde casi todos los tipos de humo de sílice tienen un contenido de silicio elevado y muy bajas concentraciones de aluminio o hierro. En algunos casos, como en la producción de aleaciones de CaSi y del SiMn, las cantidades de silicio en el humo son bastante bajas en comparación, pero siguen siendo componentes importantes. Estos materiales son, prácticamente, amorfos en su totalidad.⁴³

Tabla 6: Composición química del humo de sílice generado durante la producción de diferentes aleaciones de silicio.⁴³

Componente (% en masa)	Aleaciones de Si					
	Si	FeSi 75%	FeSi 50%	FeCrSi	CaSi	SiMn
SiO₂	94	89	83	83	53.7	25
Fe₂O₃	0	0.6	2.5	1	0.7	1.8
Al₂O₃	0.1	0.4	2.5	2.5	0.9	2.5
CaO	0.5	0.2	0.8	0.8	23.2	4
MgO	1.1	1.7	3	7	3.3	2.7
Na₂O	0	0.2	0.3	1	0.6	2
K₂O	0.1	1.2	2	1.8	2.4	8.5
C	1	1.4	1.8	1.6	3.4	2.5
S	0.2	-		-	-	2.5
MnO	-	0.1	0.2	0.2	-	36
LOI	2.5	2.7	3.6	2.2	7.9	10

LOI: loss on ignition

Debido a la falta de aluminio, estos materiales no pueden utilizarse solos para la formación de geopolímeros, pero puede ser utilizados como aditivos para enriquecer otros materiales ricos en aluminio. El enriquecimiento del humo de sílice con aluminio o viceversa se ha reportado en la literatura, con resultados favorables. Por ejemplo, se han preparado geopolímeros con resistencias a la compresión de alrededor de los 26 MPa al mezclarse el humo de sílice con aluminato de sodio.⁴⁴

3.2.6. Cenizas de cáscara de arroz

La cáscara de arroz es un subproducto de la producción del mismo y constituye aproximadamente el 20% de su peso. La cáscara está compuesta principalmente por celulosa, lignina y silicio amorfo, y es utilizada como combustible en plantas de biomasa, por lo que se puede generar hasta 450 toneladas de cenizas de cáscara de arroz al día.⁴⁵

Durante el quemado de las cáscaras se pierde gran cantidad de la materia orgánica, dando lugar a una ceniza rica en silicio. Se ha observado que el porcentaje en masa de silicio de estos

materiales suele ser superior al 80%.⁴⁶ La composición reportada por distintos autores para esta ceniza se muestra en la tabla 7, donde se observa que la cantidad de aluminio es casi nula.

Tabla 7: Distintas composiciones (% en masa) de las cenizas de cáscaras de arroz utilizadas por distintos autores.^{25,45,47}

Componente	Autores		
	Ali Nazari <i>et al.</i> ⁴⁵	Smith Songpiriyakij <i>et al.</i> ⁴⁷	Jian He <i>et al.</i> ²⁵
SiO₂	81.36	84.75	91.5
Al₂O₃	0.4	0.16	-
Fe₂O₃	0.12	-	-
CaO	3.23	2.78	-
SO₃	0.85	0.6	-
K₂O	-	-	2.3
C	-	-	6
LOI	3.55	3.72	-

LOI: loss on ignition

Al igual que el humo de sílice, la ceniza de la cáscara de arroz y las cenizas provenientes de otros materiales vegetales pueden ser utilizadas para variar la proporción de silicio y aluminio en los geopolímeros. Hay gran número de investigaciones que han abordado esta posibilidad, llegando a valores elevados de resistencia a compresión que incluso superan los 60 MPa cuando estas son mezcladas con fuentes de aluminio.⁴⁷

3.3.Reacción de formación de geopolímeros

El mecanismo químico de formación de los geopolímeros ha sido un tema poco estudiado. Se han reportado muchos estudios de las propiedades mecánicas de los productos finales sin mucha elaboración acerca de los aspectos químicos de la geopolymerización. En 1959, Glukhovsky propuso un mecanismo para la activación alcalina de silicatos y aluminatos que consistía en 3 etapas: (A) destrucción - coagulación, (B) coagulación – condensación y (C) condensación – cristalización.⁴⁸ Distintos autores han seguido desarrollando la teoría planteada por Glukhovsky, aplicando lo que se conoce de la síntesis de zeolitas para intentar explicar qué sucede durante el proceso de geopolymerización.²⁴

La figura 3 muestra el mecanismo en una serie de etapas que contienen las planteadas por Glukhovsky. Según este modelo, la reacción comienza por la disolución de la materia prima, es decir, con la ruptura de los enlaces Si—O—T (T=Si, Al) presentes en el aluminosilicato inicial (etapa A). Esta ruptura es consecuencia de un ataque nucleofílico por parte de los iones hidróxido presentes en la solución activadora. Esto da a lugar a unidades de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} disueltas en el medio. Estas unidades tienen una estructura tetraédrica, pueden estar también como oligómeros de cadena corta, o pueden condensar entre sí debido a su alta concentración, dando lugar a geles pequeños de aluminosilicatos y agua (etapa B). Estos geles van creciendo en el proceso de gelación. Una vez alcanzado cierto tamaño, estos geles se empiezan a unir entre sí y a homogenizarse en composición, iniciando así la etapa C. Finalmente, este nuevo gel desordenado (amorfo) se va organizando lentamente, dando lugar a un producto cristalino (parte final de la etapa C).

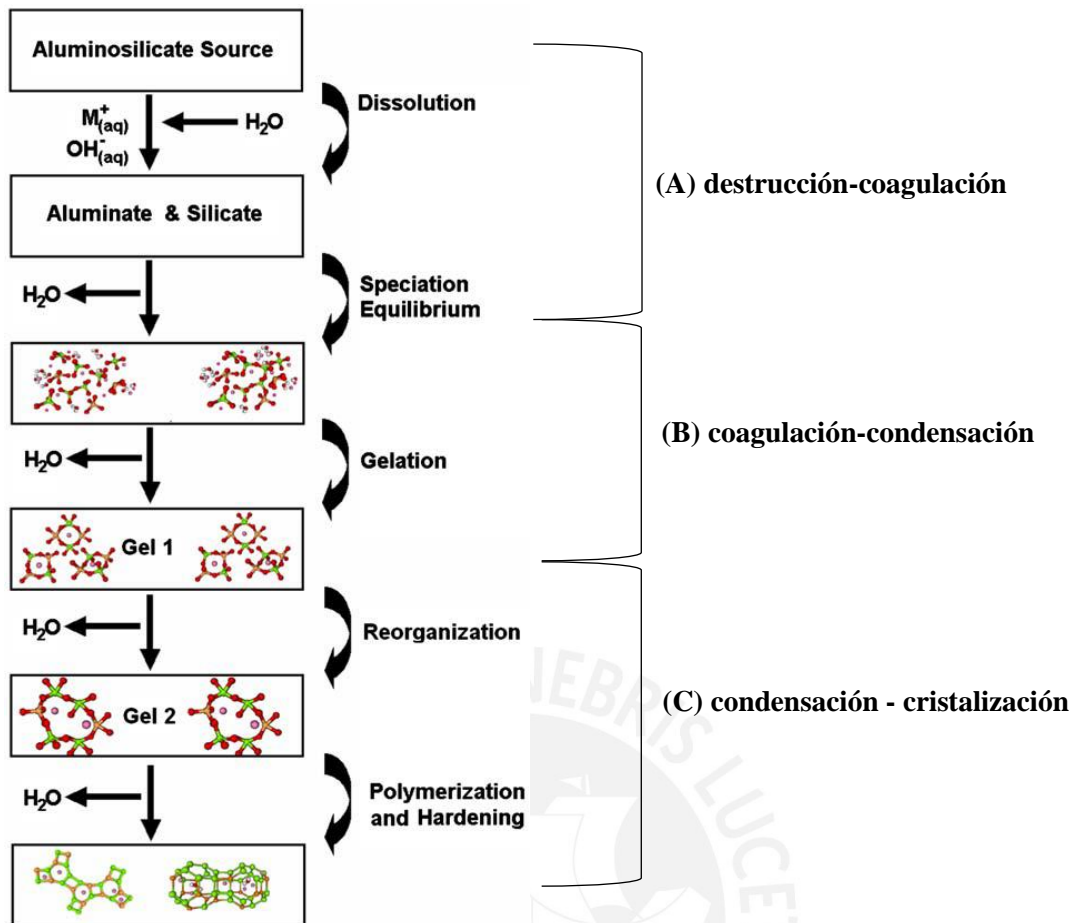


Figura 3: Modelo conceptual del mecanismo de formación de geopolímeros.²⁴

Si bien este planteamiento propone una idea general de lo que sucede durante la reacción de geopolimerización, los autores no discuten otros factores que pueden afectar la reacción como, por ejemplo, la cantidad de aluminio y silicio en la materia de partida y la composición de la solución activadora (concentraciones de silicato soluble e hidróxido de sodio). Es por esto que, en los últimos años, se han realizado estudios que buscan esclarecer el rol de los distintos participantes de la reacción de geopolimerización.

Recientemente, se ha propuesto un mecanismo de reacción más detallado que el propuesto por Gluhkovsky. Este fue planteado por Rees *et al* basándose en resultados de investigaciones más recientes con *fly ash*.⁴⁹ Se propone que, inicialmente, se disuelve el Si y el Al (en forma de silicatos y aluminatos) presentes en las partículas de *fly ash* como consecuencia

de la presencia iones hidróxido en solución (provenientes de la solución activadora). Se favorece la disolución del Al de las partículas, como consecuencia de su mayor solubilidad, dejando sus superficies enriquecidas en Si.⁴⁹ Las especies de Al disueltas son adsorbidas en cavidades de la superficie, pasivándola y evitando la aproximación de más iones hidróxido.^{49,50} Después, llega un punto en el cual se disuelve suficiente Si en forma de silicato, como para condensar con los aluminatos adsorbidos en la superficie, acabando con la inhibición. Entonces, la disolución se vuelve más rápida, dando lugar a la formación de un gel de aluminosilicato inicial, con un alto contenido de aluminio (primer tipo de gel formado). El proceso de gelación libera agua, la cual contribuye con el proceso de disolución. Después de un tiempo, la mayor parte del aluminato se ha disuelto, dejando atrás una partícula de *fly ash* rica en silicio. Su disolución brinda bastante Si al medio, el cual se encuentra en equilibrio con los geles inicialmente formados. Este equilibrio con la solución enriquecida en silicio da lugar a un gel más rico en silicio que el gel inicial (segundo tipo de gel formado). Ambos tipos de geles están en equilibrio con la solución, lo que hace que lentamente lleguen a una composición similar.

En los últimos años se han realizado más investigaciones acerca de los distintos roles, tanto de la materia prima como de la solución activadora, en la reacción de geopolimerización. En las siguientes sub-secciones del trabajo explica el rol de los componentes de la materia prima y de la solución activadora, en base a evidencia experimental encontrada en la literatura.

3.3.1. Solución activadora

Como se mencionó anteriormente, la preparación de geopolímeros consiste en mezclar la materia prima rica en silicio y aluminio con una solución activadora, la cual está compuesta de hidróxido de sodio y silicato soluble (una mezcla de oligómeros de silicato). Ambos componentes de la solución activadora juegan un rol importante en la reacción, ya que, sin estas, la reacción de geopolimerización no se da. En esta sección se presentan resultados de

estudios sobre el rol de estas dos componentes, principalmente en la disolución de la materia prima y en los aspectos cinéticos de la reacción.

3.3.1.1. Efecto del silicato y el NaOH en la disolución de la materia prima a tiempos cortos

La reacción de geopolimerización empieza con la disolución de la materia prima. Una buena y rápida disolución es un factor determinante para la reacción ya que esta etapa es la que brinda los oligómeros reactivos al medio para la futura formación del geopolímero. Para poder estudiar adecuadamente esta etapa inicial, se han realizado distintos estudios al inicio de la reacción (tiempos menores a 5 días). Algunos de estos estudios, por ejemplo, obtuvieron los perfiles de disolución de *fly ash* utilizando soluciones activadoras con distintas cantidades de silicato soluble y de hidróxido de sodio (figura 4).⁵¹ En la parte izquierda de la figura 4 se puede observar que aquellos experimentos con soluciones activadoras con bajo contenido de silicato (A-E) presentan tendencias de disolución completamente distintos a aquellos sistemas con una alta cantidad de silicato soluble (F-H) (lado derecho de la figura 4). Se observa que con un bajo contenido de silicato soluble se produce una alta disolución de aluminio del *fly ash* (a), sin embargo, no presentan gran disolución de silicio o calcio. Por otro lado, en los sistemas con una alta concentración de silicato soluble se da una buena disolución de los tres elementos (mayor disolución del silicio y del calcio que del aluminio). Se observa además una disminución en la concentración de estas especies alrededor de las 10 horas de reacción. Esta disminución se atribuye a una “precipitación” de las especies en solución, lo que se puede atribuir a la formación del geopolímero pues, al ser una red sólida, remueve las especies del medio acuoso.

Las tendencias mostradas en la figura 4 son coherentes con el mecanismo planteado por Rees *et al*, según el cual, al inicio, el aluminio disuelto se adsorbe en la superficie de las partículas de *fly ash*, inhibiendo su disolución, lo que se observa en los sistemas con poco

silicato soluble. El mecanismo planteado también propone que la inhibición de la disolución termina cuando el silicato disuelto reacciona con el aluminato adsorbido, formando un geopolímero sólido inicial. Este comportamiento se ve en aquellos sistemas con alto contenido de silicato soluble en la solución activadora, ya que las cantidades de aluminato en solución nunca se disparan como en el caso anterior, evitando la inhibición y permitiendo la disolución de otros componentes del *fly ash*, como el Si y el Ca.

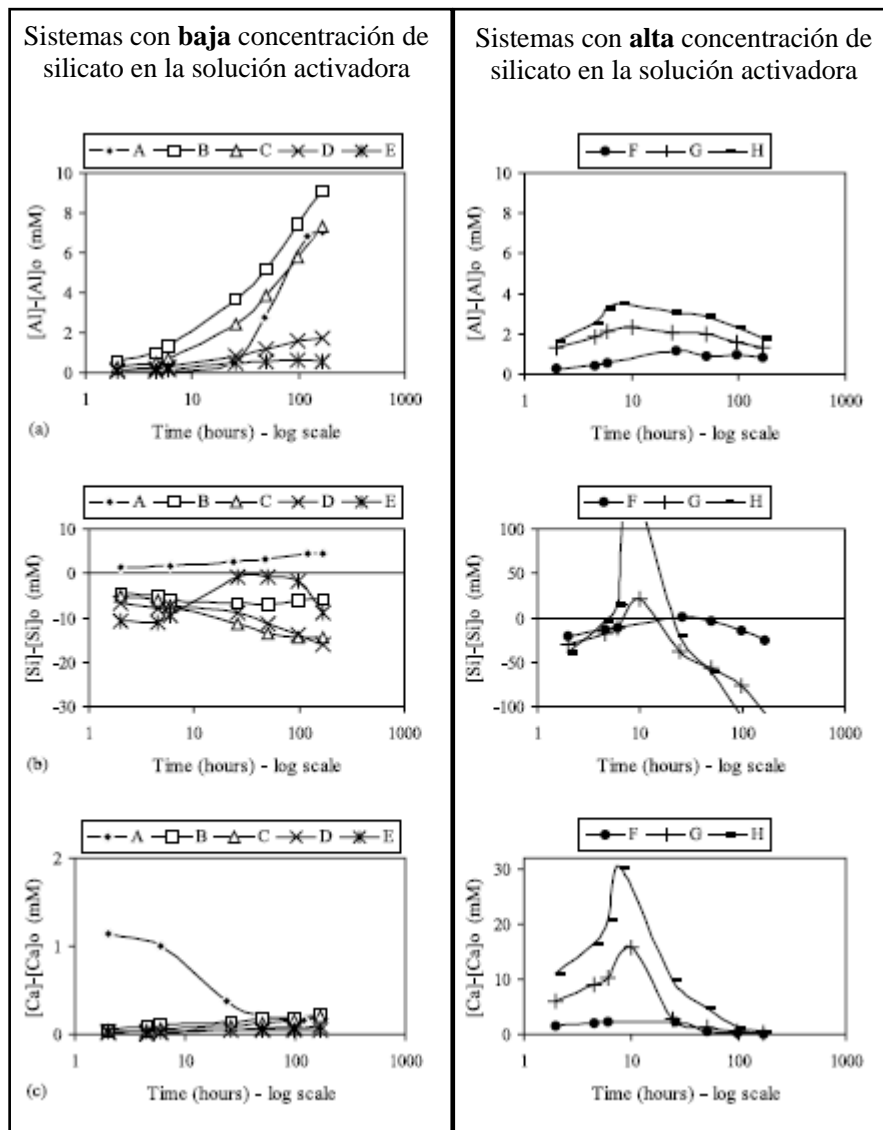


Figura 4: Disolución de (a) Al, (b) Si y (c) Ca para sistemas de *fly ash* con soluciones activadoras con NaOH 600 mM y distintas concentraciones de silicato soluble. (A) 0 mM; (B) 14.24 mM; (C) 28.48 mM; (D) 42.72 mM; (E) 71.20 mM; (F) 213.60 mM; (G) 427.60 mM; (H) 569.60 mM (adaptado de 51).⁵¹

La existencia de estas dos tendencias, inhibición al haber bajo contenido de silicato en solución y buena disolución al haber alto contenido de silicato en solución, es de suma importancia, ya que, sugiere que por encima de una concentración umbral de silicato soluble, la inhibición que causa el aluminato disuelto es mínima (sistemas F-H), sin embargo, por debajo de esa concentración umbral la concentración de silicato en solución es muy baja y la inhibición producida por la adsorción de los aluminatos permanece por un tiempo más prolongado (sistemas A-E). Se realizaron también estudios variando el catión utilizado en la solución activadora, se cambió el hidróxido de sodio y silicato sódico por hidróxido de potasio y silicato potásico y se concluyó que la identidad del catión no afectaba los perfiles de disolución.⁵¹

En resumen, se pudieron notar dos comportamientos bastante diferenciados para sistemas con concentraciones elevadas y bajas de silicato. La gran diferencia entre ellos sugiere quizás un mecanismo o velocidad de reacción diferentes. Esto se puede observar también en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica en modo electrones secundarios (figura 5).⁵¹ Estas imágenes fueron tomadas luego de 168 horas de reacción en sistemas con distinta concentración de silicato soluble en la solución activadora. Se puede ver cómo aquellos sistemas con una mayor concentración de silicato inicial mostraron un mayor avance de la reacción (consecuencia de una menor inhibición por parte de la adsorción del aluminato), lo que se refleja con la presencia de una especie de gel que une a las distintas partículas de *fly ash*. Para concentraciones bajas de silicato, se ve que este gel recubre solo parcialmente las partículas. A mayor concentración de silicato, este gel creció en tamaño y unió el resto de las partículas.⁵¹

Los perfiles de disolución muestran lo que está sucediendo en la solución alcalina mientras que las imágenes de SEM brindan información sobre el desarrollo de la reacción, sin embargo, estas no dan ningún tipo de información sobre lo que está sucediendo con el gel más

allá de su crecimiento. Es por ello que también se han realizado estudios de seguimiento de la reacción por espectroscopia IR, para evaluar el efecto de los distintos parámetros en la composición y desarrollo del gel formado.^{49,52,53}

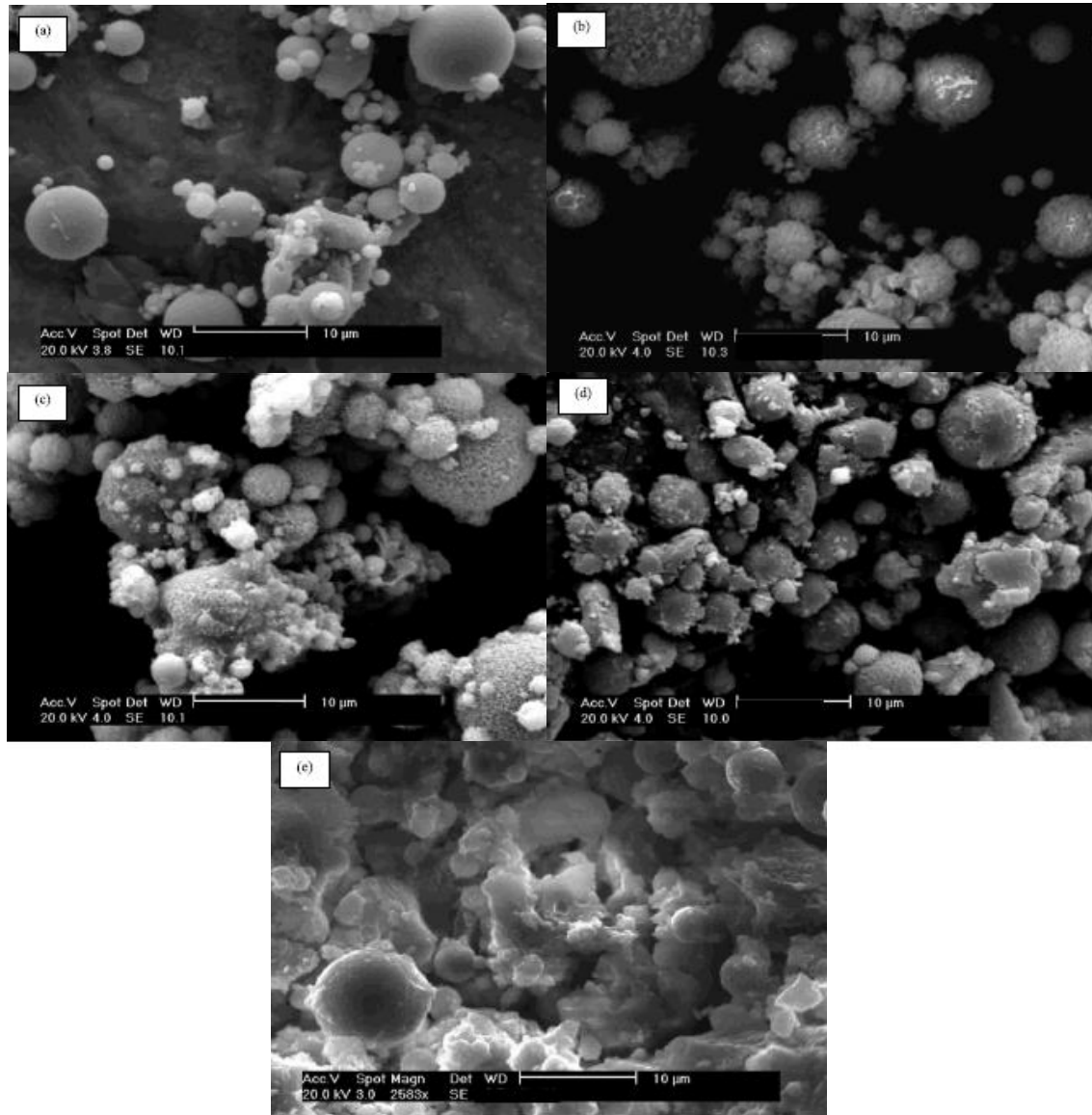


Figura 5: Imágenes obtenidas por SE-SEM de *fly ash* sin reaccionar y *fly ash* activado por 168 h con NaOH 600 mM y distintas concentraciones de silicato soluble. (a) *Fly ash* sin reaccionar y *fly ash* activado con concentración de silicato soluble de: (b) 0 mM, (c) 14.24 mM, (d) 28.48 mM y (e) 569.60 mM.⁵¹

En estudios de carácter cinético, con IR, se confirmó lo observado en los perfiles de disolución, las soluciones activadoras con alto contenido de silicato de sodio reaccionaron de manera más rápida (figura 6). En esta figura se observa el seguimiento de la intensidad de la

banda principal del geopolímero (banda Si—O—T) y de la banda correspondiente al material de partida, *fly ash* (que aparece a 1055 cm^{-1}). Se puede apreciar claramente cómo el geopolímero activado únicamente con hidróxido de sodio se demora en reaccionar (la intensidad de la banda a 958 cm^{-1} se mantiene constante), mostrando un tiempo de inhibición de aproximadamente 40 horas. Por otro lado, el *fly ash* activado con hidróxido de sodio y silicato no presenta este periodo de inhibición (banda a 963 cm^{-1}). Esto es, una vez más, coherente con lo visto en los perfiles de disolución de la figura 4 y en lo planteado por Rees *et al*, ya que el silicato inicial en la solución activadora contribuye con la remoción del aluminato adsorbido en la superficie de las partículas de *fly ash*, acabando con la inhibición. Así, se puede atribuir el periodo de inhibición a la adsorción del aluminato y su disminución a la presencia de silicato en la solución activadora.

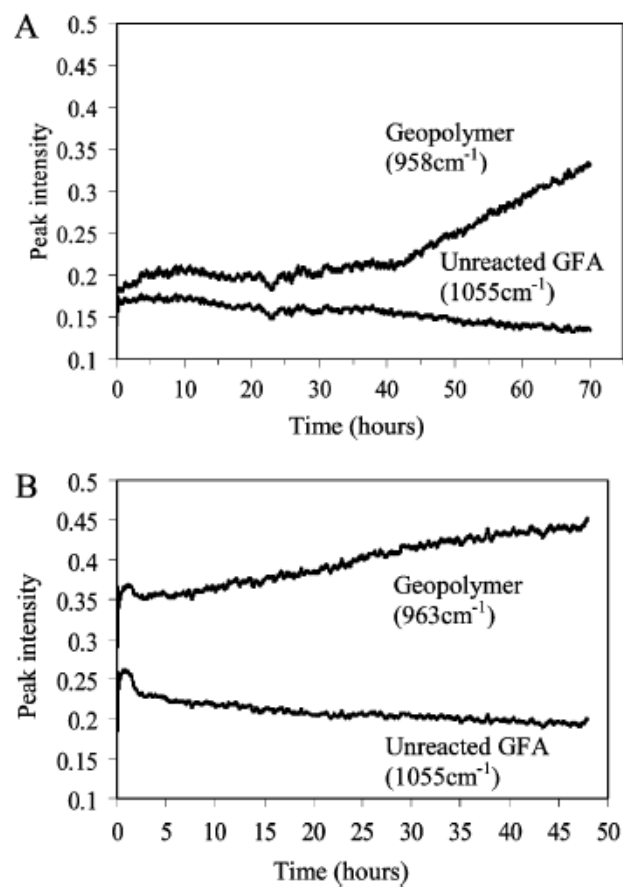


Figura 6: Intensidad de las bandas del estiramiento asimétrico Si—O—T de muestras con Na/Al = 0.25. Activadas con (A) NaOH = 3 M y (B) NaOH = 3M y silicato soluble = 2.5 M.⁵²

Se han llevado a cabo análisis de naturaleza similar, para determinar el efecto de la concentración de NaOH en la solución activadora. Existen estudios cinéticos seguidos por espectroscopia IR que muestran claramente que una falta o un exceso de NaOH tienen un efecto contraproducente en el desarrollo del geopolímero.⁵² De ello se puede intuir que existiría una relación molar óptima de Na/Al, para la cual habría un tiempo de inhibición mínimo y una máxima velocidad de formación de geopolímero, siendo este el valor de Na/Al = 0.64. Se concluye que el hidróxido de sodio no solo puede jugar un rol en la disolución de la materia prima, sino también en la disolución (destrucción) del geopolímero en formación, es por esto, que se desea mantener la cantidad de NaOH suficientemente alta como para que disuelva bien el material de partida, pero a la vez, lo suficientemente baja como para que no afectase a la red geopolimérica recién formada.⁵²

Está claro que el NaOH cumple un rol importante en la reacción pues acelera la disolución del *fly ash*. Se plantea que, al inicio de la reacción, los enlaces Si—O—T del *fly ash* son sometidos a un ataque nucleofílico por parte del OH⁻, proveniente del NaOH de la solución activadora. Una vez que se rompen estos enlaces, los silanoles desprotonados serán estabilizados por los cationes libres dando lugar a especies Si—O⁻···Na⁺, según Rees et al.⁵² Esta especie estira y debilita los enlaces Si—O—Si adyacentes, facilitando el ataque nucleofílico de más iones OH⁻ y, por ende, facilita la disolución del *fly ash*. Sin embargo, esto funciona también para el geopolímero formado, por lo cual utilizar concentraciones muy elevadas de NaOH puede también favorecer la disolución del producto.

3.3.1.2. Efecto del silicato y el NaOH en la disolución de la materia prima a tiempos largos

En el apartado anterior, se observó que, tanto el NaOH como el silicato soluble de la solución activadora pueden inhibir o acelerar la reacción de geopolimerización a tiempos cortos (menor a 5 días). También se han realizado estudios del efecto del NaOH y del silicato soluble

de la solución activadora en las propiedades del geopolímero a largo plazo (tiempos superiores a 5 días).⁵⁴ En ellos, se observa un cambio, pero no de la intensidad de la banda, sino de su posición (número de onda). Como se mencionó anteriormente, el desplazamiento de la banda principal del geopolímero (en la región 900-1200 cm^{-1}) hacia menores o mayores números de onda puede dar un indicio del enriquecimiento en aluminio o silicio por parte del geopolímero. Así, se ha encontrado que un geopolímero de *fly ash* bien formado, es decir, que no se desmorona o libera partículas de materia prima en ensayos de lixiviación, presenta una banda principal a números de onda inferiores a 995 cm^{-1} .⁵⁴

Estos estudios brindaron información importante para elucidar el mecanismo de la geopolimerización. En la mayoría de los casos, se ve que los geopolímeros empiezan siendo ricos en aluminio (banda principal a bajos números de onda, cercanos a 950 cm^{-1}), sin embargo, al incrementar el tiempo de reacción, estos se van enriqueciendo en silicio, lo que se refleja en el desplazamiento a mayores números de onda de la banda principal, una vez que esto ocurre, la banda se mantiene en estos valores.⁵⁴ De igual manera, se ha visto que solo aquellos geopolímeros activados con suficiente NaOH y silicato soluble llegan a ser óptimos, es decir, presentan una banda principal final menor a 995 cm^{-1} , lo que es coherente con lo presentado en el apartado anterior.⁵⁴

De este análisis se puede concluir que tanto el NaOH como el silicato soluble son esenciales para la activación alcalina, ya que permiten una buena disolución del material, una buena velocidad de la reacción y la formación de un geopolímero con proporción Si-Al ideal para presentar propiedades mecánicas (de resistencia) óptimas. También se puede concluir que el silicato soluble se encarga de terminar la inhibición generada por el aluminato formado, mientras que, por otro lado, el NaOH favorece la disolución de la materia prima, pero también del geopolímero formado.

3.3.2. Efecto de la materia prima

Así como la composición de la solución activadora juega un rol importante en la reacción de geopolimerización y en las propiedades finales del geopolímero, la composición de la materia prima también lo hace. En el apartado anterior se vio que la solución activadora y su composición pueden afectar la disolución del material y, por ende, los perfiles de disolución del mismo. Las propiedades del material, como la forma y tamaño de la partícula o su composición, juegan también un rol en las velocidades de disolución de sus componentes, y por ende, en las propiedades finales del material. Esto se comentará en las siguientes subsecciones.

3.3.2.1. Efecto de la liberación de aluminato y silicato en el mecanismo de reacción

Se han realizado investigaciones en las cuales se utilizó como materia prima mezclas de distintas fuentes de aluminato y silicato, para poder manipular la liberación de los mismos. Se trabajó con mezclas compuestas de aluminosilicato amorfo (liberación lenta) y de aluminato de sodio y silicato de sodio (liberación rápida); al variar la proporción de estos componentes se podría alterar la velocidad de liberación del aluminato y el silicato.^{53,55} La idea principal detrás de estos estudios fue analizar si hay diferencia en proporcionar los silicatos y aluminatos en estado sólido (en la materia prima) o en la solución activadora (para la rápida disponibilidad del silicato soluble).

Mediante estudios por IR de las bandas Si—O—T correspondiente al geopolímero y a la materia prima (similares a las realizadas para la solución activadora en la figura 6), se notó que la rápida disponibilidad del aluminio al medio produjo una inhibición de la reacción, es decir, aquellas materias primas con aluminato de sodio disponible presentaron una reacción de geopolimerización más lenta.⁵³ También se observó que los geopolímeros que empezaron ricos en silicio (banda principal a elevados números de onda) y terminaron siendo más ricos en aluminio (banda principal a bajos números de onda).⁵³

Coherentemente con lo visto en el apartado anterior, se vio que la disponibilidad inmediata de silicato en la solución no tiene ningún efecto claro más allá de evitar la inhibición producida por la adsorción del aluminato sobre las superficies del material de partida. Se logró observar también un cambio leve en las composiciones finales de los geopolímeros con distintas fuentes de silicio, sin embargo, estos cambios no fueron grandes ni determinantes de las propiedades del producto final.⁵⁵

3.3.2.2. Solubilidad de silicato y aluminato en distintas materias prima

Así como hay estudios que permitieron elucidar cómo se lleva a cabo la reacción y el efecto de los distintos parámetros, también se han hecho estudios para comparar los perfiles de disolución de distintas materias primas utilizadas en la fabricación de geopolímeros, que fueron mencionadas en el apartado 3.2: cenizas de cáscara de arroz (RHA), metacaolín (MK), escoria granulada de alto horno (GBFS), *fly ash* (FA) y sílice geotérmica (GTS). Los perfiles de disolución, de Si y Al, de estos materiales se muestran en la figura 7.⁵⁶ Se ha mencionado anteriormente que la liberación de aluminato y silicato puede tener un efecto en la composición final del geopolímero y en su velocidad de formación, por lo cual es importante mencionar que estas velocidades de disolución dependen de la materia prima utilizada, de la forma y tamaño de las partícula y su composición.

En la figura 7 se puede observar que tanto la sílice geotérmica como la ceniza de cáscara de arroz muestran una disolución de Si bastante superior al de los aluminosilicatos, sugiriendo que estos podrían ser buenos para proporcionar una cantidad inicial de silicato a la solución. El metacaolín es el aluminosilicato que muestra una disolución de Al y Si más rápida, superando casi en 5 veces a la ceniza granulada de alto horno y al *fly ash*. Esto se debe a su gran reactividad, mencionada anteriormente, sin embargo, la forma de sus partículas (placa) hace que se requiera bastante agua para su disolución.⁵⁷

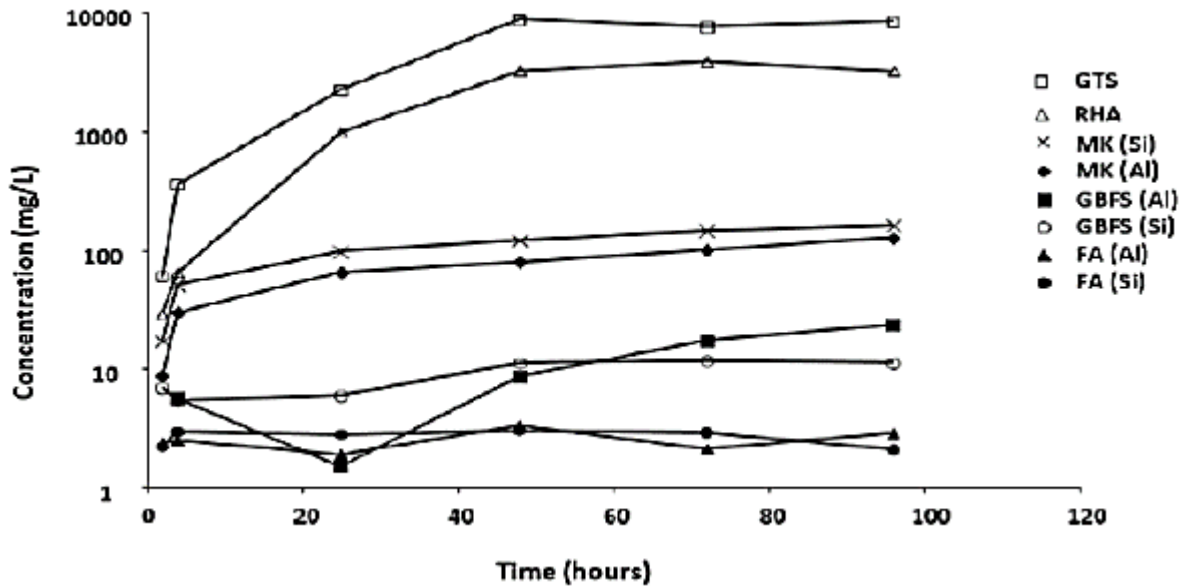


Figura 7: Perfiles de disolución de Al y Si de: sílice geotérmica (GTS), cenizas de cáscara de arroz (RHA), metacaolín (MK), escoria granulada de alto horno (GBFS) y *fly ash* (FA) mediante lixiviación en una solución de NaOH 0.1 M.⁵⁶

Los otros aluminosilicatos tienen comportamientos distintos. El *fly ash* alcanza el equilibrio rápidamente, manteniendo la disolución de Si y Al bastante baja. Por otro lado, en el caso del GBFS su solubilidad es la que más aumenta con el tiempo. Estas diferencias en la solubilidad del Si y Al en distintos materiales deja claro que, a pesar de que se ha estudiado el mecanismo de reacción para aluminosilicatos en general (utilizando *fly ash* y sílice geotérmica), cada material sigue sus propias tendencias y, probablemente, mecanismos de reacción. Asimismo, no siempre el aluminato y silicato se disuelven a la misma velocidad, esto se aprecia claramente en la figura 7. Allí se observa que en el metacaolín se disuelve más rápido el Si que el Al, sin embargo, esto no es el caso para el resto de aluminosilicatos. La disolución de cada especie varía con el tiempo debido a la precipitación de los componentes.

Del estudio de los perfiles de disolución de los materiales se pueden determinar los que proporcionan una mayor cantidad de silicato y aluminato. Se puede clasificar a los materiales según permitan la disolución de aluminato o silicato, e incluso se pueden diseñar mezclas para alcanzar una disminución de la velocidad de la reacción (inhibición con aluminato) o una aceleración de la misma (mayor liberación de silicato). Asimismo, se puede buscar enriquecer

un material con silicio o aluminio para afectar la composición final y, por ende, las propiedades mecánicas del material.

3.3.3. Estudios estructurales de geopolímeros de aluminio y silicio por resonancia magnética nuclear (RMN)

Hasta ahora se ha establecido que tanto la materia prima como la solución activadora afectan la reacción de geopolimerización. Cada una puede influir en la disolución y liberación de silicio y aluminio al medio y, por ende, afectar la cinética de la reacción, así como la composición del gel final. Se han discutido técnicas que permiten estudiar la cinética de la reacción, así como la composición del gel en determinados tiempos, es decir, su contenido de silicio y aluminio. El análisis de las especies por resonancia magnética nuclear (RMN-²⁹Si y RMN-²⁷Al) en estado sólido brinda información sobre cómo se encuentran enlazados los átomos de silicio y aluminio dentro de la red del geopolímero.

También se han realizado estudios utilizando RMN de estado sólido para poder conocer los cambios en la coordinación del aluminio y el silicio en los geopolímeros a lo largo de la reacción.⁵⁸ En el caso del RMN-²⁹Si, es importante conocer las distintas especies que forman el gel, así como sus desplazamientos químicos como se muestra en la figura 8. Se puede apreciar que, dependiendo del número de átomos de aluminio a los que está enlazado el silicio tetraédrico, cambia su desplazamiento químico.⁵⁹

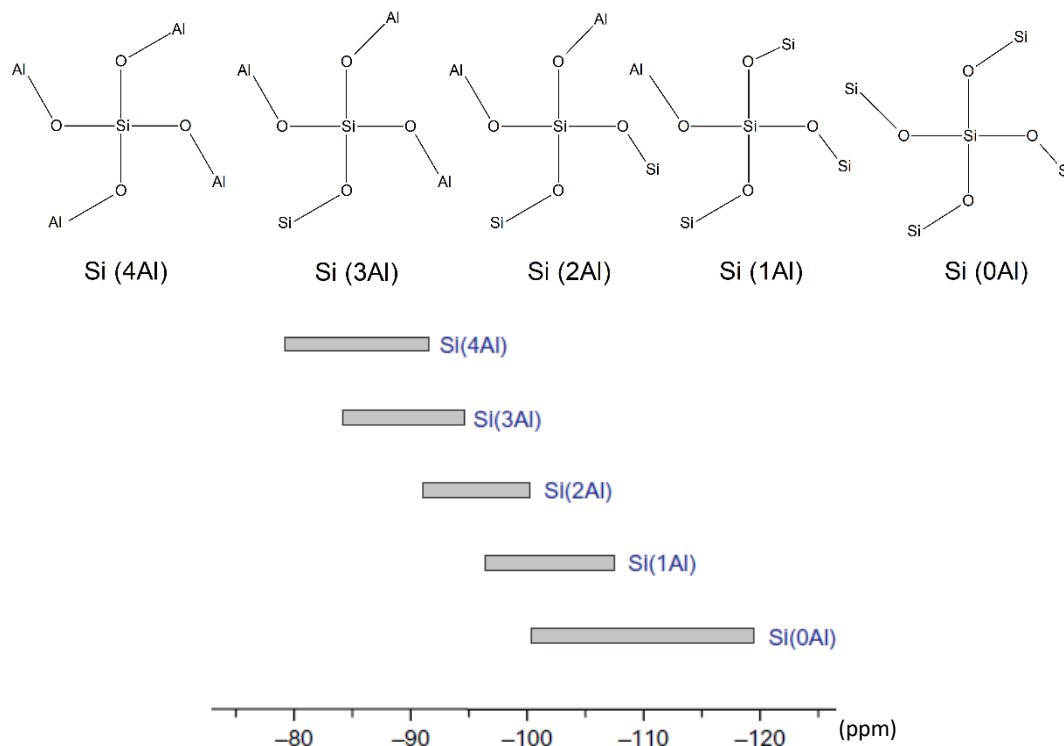


Figura 8: Desplazamiento químico de los distintos tipos de estructura del ^{29}Si en RMN (adaptado de 59).⁵⁹

En la figura 9 se observa que el precursor y el geopolímero ya formado tienen prácticamente todos sus átomos de Si tetraordinados. Esto se puede observar claramente en los espectros, ya que las señales se encuentran entre -120 y -80 ppm, el cual es el desplazamiento químico característico para este tipo de Si. También se puede observar que el precursor presenta, en su mayoría, la especie Si(0Al) a 110 ppm y que, al progresar la reacción, la intensidad de esta señal va disminuyendo y aparece una nueva señal de alta intensidad alrededor de -85 ppm, correspondiente a la especie Si(4Al), siendo esta la especie de Si más abundante en esta clase de geopolímeros. Se aprecia también que, durante la reacción de geopolimerización, la proporción de las distintas especies de silicio tetraédrico (Si(4Al), Si(3Al), etc.) van cambiando. A siete días, se observa que la especie más abundante es Si(4Al) a -85 ppm, es decir, que la red empieza con silicios coordinados, en su mayoría, solo a átomos de aluminio con oxígenos puenteantes, las otras tres especies se encuentran en menor cantidad. Conforme avanza la reacción, la señal a -85 ppm (correspondiente al Si(4Al)) disminuye ligeramente, mientras que aumentan aquellas a -90, -95 y -105 ppm, correspondiendo estas a

las especies Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al) respectivamente. A pesar de esto, la especie Si(4Al) sigue siendo la que predomina en esta clase de geopolímeros. Esto es coherente con lo observado anteriormente, donde se plantea que los geopolímeros empiezan siendo ricos en aluminio (debido a la reacción entre los silicatos en solución y los aluminatos disueltos), pero se van enriqueciendo en silicio conforme progresa la reacción. Este fenómeno puede deberse a una mayor entrada de silicio al medio, así como al entrecruzamiento entre cadenas (o geles) formando enlaces Si—O—Si o a la adición de oligómeros sueltos Si(0Al) al geopolímero, dando lugar a enlaces Si—O—Si y Si—O—Al.

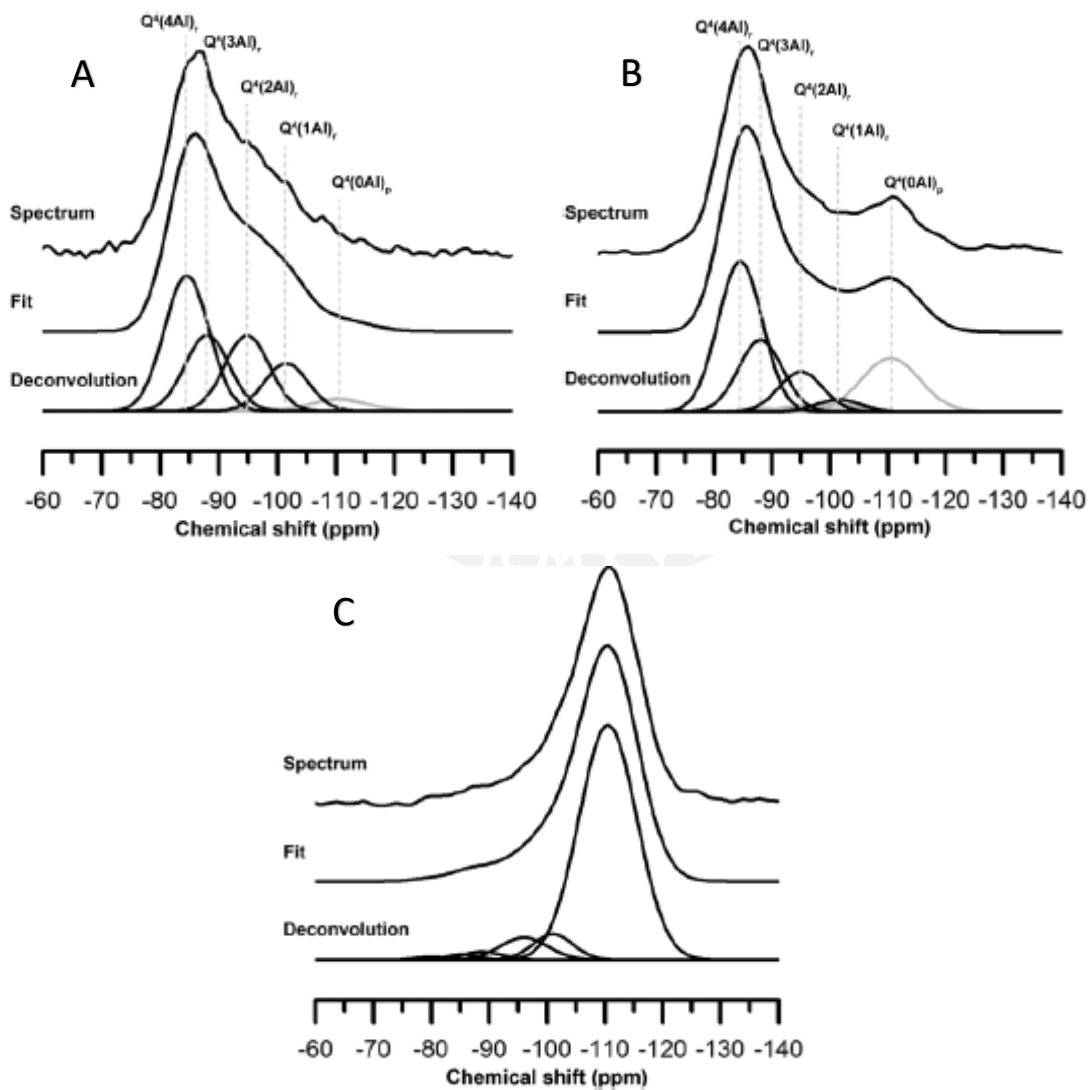


Figura 9: Espectros de RMN-²⁹Si de: A) Geopolímero con 224 días de curado, B) geopolímero con 7 días de curado, c) precursor de los geopolímeros.⁵⁸

Este comportamiento se puede resumir en que el gel empieza siendo rico en aluminio para luego enriquecerse en silicio mediante la condensación de los silicatos presentes en solución, lo que es coherente con lo reportado en la literatura y mencionado anteriormente.^{51,53-}

⁵⁵ Con la información sobre la estructura del gel, así como el rol de la materia prima, la solución activadora y sus componentes, se puede plantear un mecanismo de reacción para la geopolimerización.

3.3.4. Propuesta del mecanismo de reacción para geopolímeros de aluminio y silicio

El mecanismo planteado en este trabajo en base a esta investigación bibliográfica se ilustra en la figura 10. A diferencia del mecanismo planteado por *Rees et al*, esta propuesta incluye la etapa de entrecruzamiento (etapa final). Primero, se disuelve la materia prima producto de la interacción de esta con el silicato soluble y el NaOH de la solución activadora (etapa 1). El medio básico permite que los enlaces Si—O—H de la materia prima se encuentren desprotonados, favoreciendo que se formen especies del tipo Si—O⁻...Na⁺, que a su vez debilitan los enlaces Si—O—T adyacentes, preferentemente si T=Al. Estos enlaces son atacados por los iones hidróxido presentes en el medio, y dan lugar a monómeros y oligómeros de aluminio y silicio (aluminato y silicato).

En la materia prima, el aluminio disuelve más rápido que el silicio y luego queda adsorbido en la superficie del material de partida, lo que inhibe su disolución, tal como se vio en las pruebas por lixiviación. Este proceso se muestra en la etapa 2. Esto generaría, en caso de insuficiencia de silicato en la solución activadora, un periodo de inhibición. Si hay suficiente silicato presente en la solución activadora, este interacciona con los aluminatos adsorbidos formando un gel inicial rico en aluminio mediante reacciones de condensación (etapa 3), lo cual es coherente con lo visto en el análisis por IR. Este gel rico en Al tendría principalmente

aluminio tetracoordinado, así como silicio en su forma $\text{Si}(4\text{Al})$, de acuerdo a lo visto por espectroscopía de RMN- ^{29}Si .

Una vez removido el aluminato de la superficie de la materia prima por los silicatos, el proceso de disolución prosigue como ocurrió en la etapa 1, dejando a las partículas de la materia prima ricas en silicio. El gel formado inicialmente es rico en aluminio, como se vio en los análisis por espectroscopía IR, pero al ir reaccionando con más silicato, se va enriqueciendo con Si. Esto es producto de una serie de reacciones de disolución y condensación en equilibrio, que resultan en la adición de especies $\text{Si}(0\text{Al})$ a las redes ya existentes que estaban conformadas principalmente por $\text{Si}(4\text{Al})$ (etapa 4). Esta adición da lugar a las distintas especies de silicio con distinto número de aluminios a su alrededor, $\text{Si}(n\text{Al})$, donde n va de 1 a 3. La formación de estas especies se ve favorecida por el exceso de silicato en el medio con respecto al aluminio, debido a que la mayoría de sistemas de geopolimerización tiene una razón molar Si/Al superior a 1 (normalmente entre 1 y 3).

Finalmente, al haber grandes especies poliméricas en el medio, estas empezarán a unirse produciendo una matriz entrecruzada. Esto reduce el número de oxígenos no enlazantes en el medio lo que se observó con el desplazamiento de las bandas de IR hacia un mayor número de onda. Este último paso es ilustrado en la etapa 5 de la figura 10.

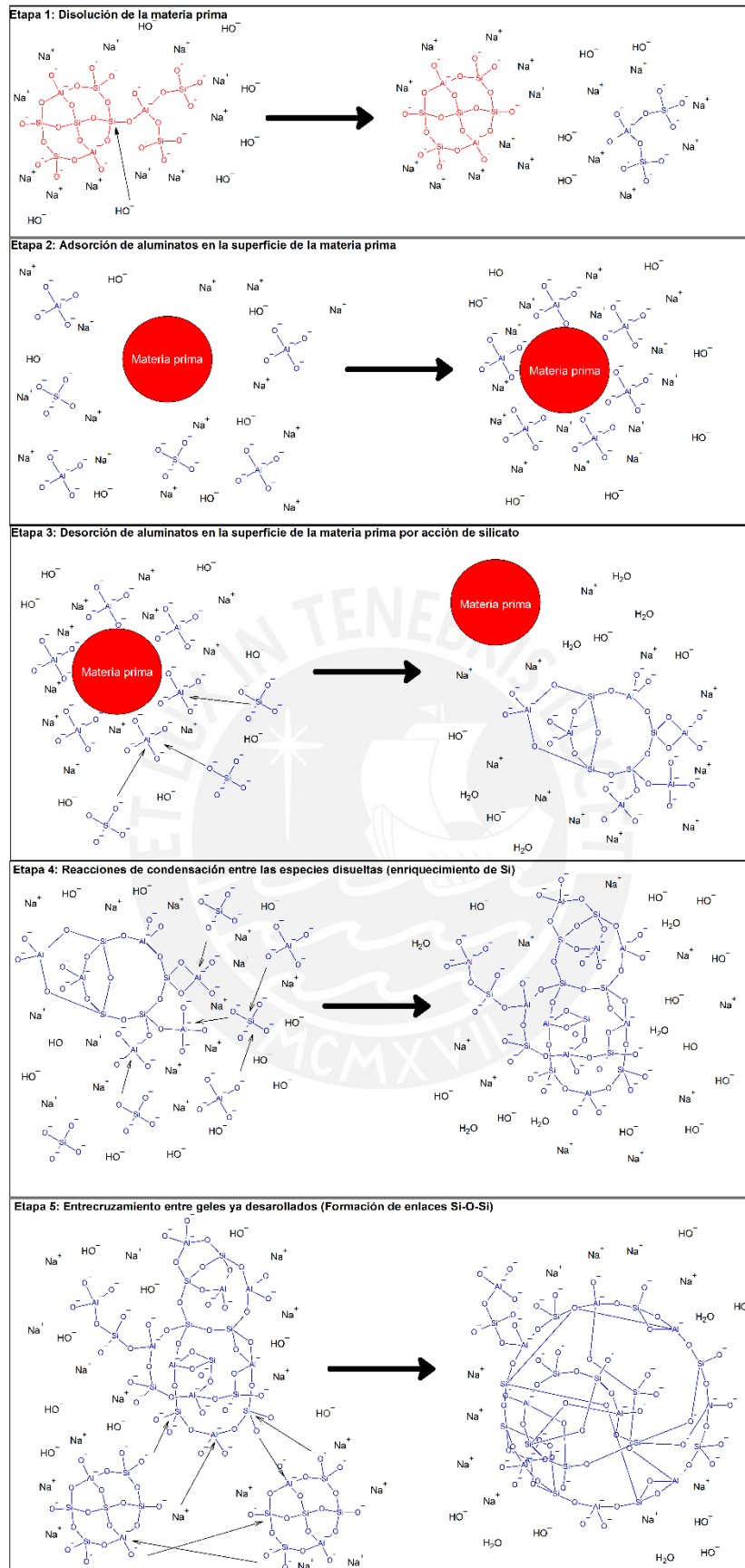


Figura 10: Mecanismo de reacción planteado en 5 etapas: 1) disolución de la materia prima, 2) adsorción de los aluminatos en la superficie de la materia prima, 3) desorción de los aluminatos en la superficie, 4) crecimiento del geopolímero y 5) entrecruzamiento de geles ya desarrollados.

3.3.5. Estructura de geopolímeros de aluminio, silicio y calcio

En el apartado anterior los espectros de RMN reportados en la literatura permiten afirmar que tanto los átomos de silicio como los de aluminio poseen una geometría tetraédrica en la estructura de los geopolímeros.⁵⁸ Este no es el caso para los geopolímeros preparados a partir de materia prima rica en calcio, como el GBFS.³³ Esta clase de geopolímeros presenta una estructura diferente a la de los geopolímeros basados únicamente en Si y Al. En la figura 11 se presentan espectros de RMN-²⁹Si de geopolímeros preparados a partir de materiales ricos en calcio, silicio y aluminio.⁶⁰

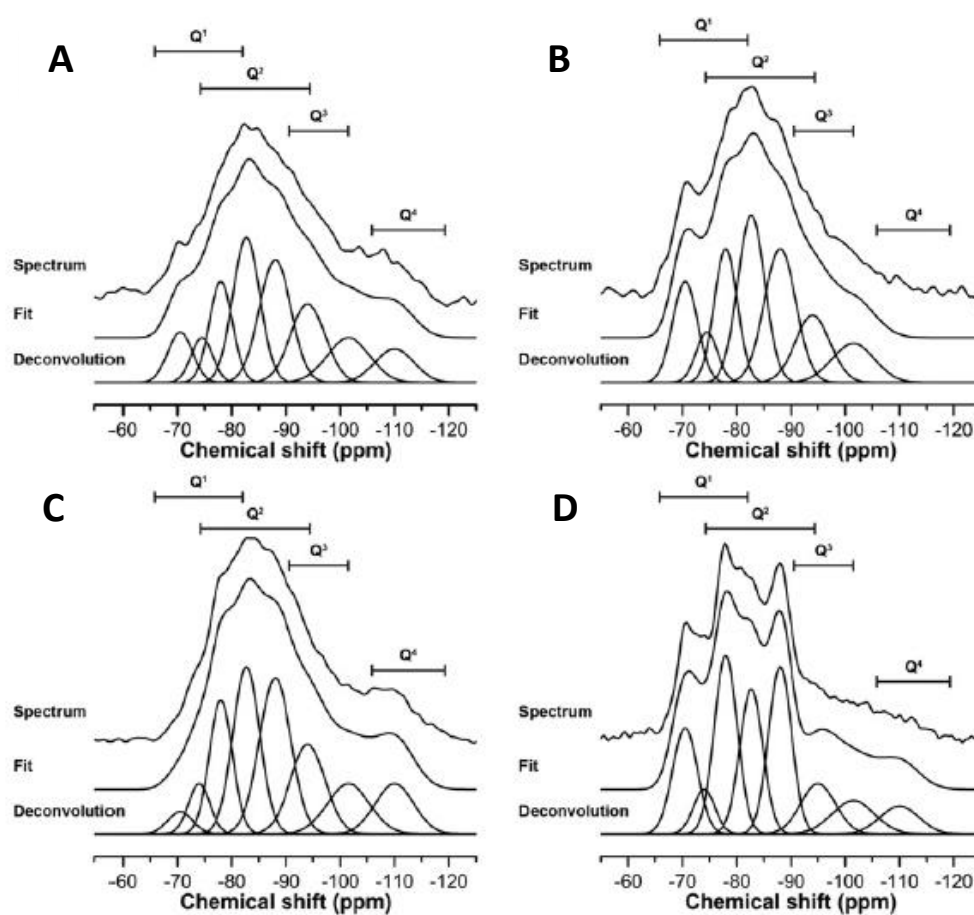


Figura 11: Espectros de RMN-²⁹Si de: geopolímero A (42.1% CaO, 53.8% SiO₂ y 4.1% Al₂O₃), geopolímero B (53.2% CaO, 43.3% SiO₂ y 3.4% Al₂O₃), geopolímero C (40.3% CaO, 58.2% SiO₂ y 1.5% Al₂O₃) y geopolímero D (51.9% CaO, 46.8% SiO₂ y 1.3% Al₂O₃).⁶⁰

Estos espectros se diferencian de los obtenidos de geopolímeros a base de aluminio y silicio. En los geopolímeros con Si y Al se observan únicamente las especies Q⁴, los

geopolímeros con Ca presentan una mayor variedad de especies Q^n , donde n puede ir desde 0 hasta 4. Este símbolo se utiliza para indicar el número de Al y Si (n) en la esfera de coordinación del Si. Las estructuras correspondientes a estas especies se muestran en la figura 12.

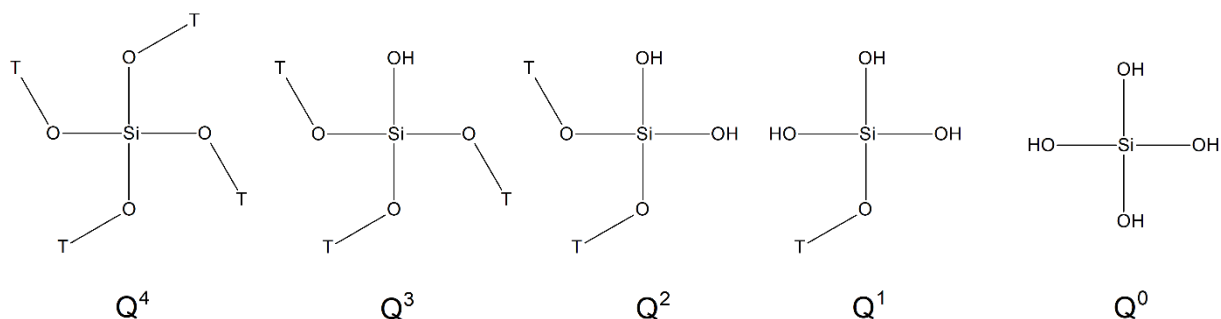


Figura 12: Estructuras correspondientes a la nomenclatura Q^n , donde $n=0, 1, 2, 3, 4$. (T= Si, Al)

La existencia de especies Q^n con $n < 3$ es posible en medios con un número elevado de iones de metales alcalinos y alcalino térreos, pues ellos permiten la estabilización de las cargas negativas de los grupos $Si-O^-$ consecuencia del medio básico.⁶⁰ En los geopolímeros con calcio de la figura 11, la estructura del gel es completamente distinta. El Si sigue con una geometría tetraédrica, sin embargo, se observa la presencia de átomos de silicio con una menor cantidad de Al y Si en su esfera de coordinación, siendo la especie Q^2 la más abundante. Esto indica que, en estos casos, las redes no son tridimensionales como en el caso anterior, sino que son principalmente lineales y están conformadas, en su mayoría, por átomos de silicio Q^2 , estabilizadas por los iones calcio. Es probable que la gran cantidad de iones calcio favorezca esta estructura de cadenas que no formen enlaces covalentes entre sí (principalmente lineales) pero que estén unidas por interacciones iónicas con los iones calcio. Esta estructura es completamente distinta a la observada para los geopolímeros de aluminio y silicio, lo cual reafirma que la composición de la materia prima es crucial en la formación de la red y que se tienen que tomar en cuenta todas las especies involucradas que se encuentren en una alta proporción, ya que estas pueden inducir a un cambio estructural drástico.

3.4. Curado y su efecto en las propiedades mecánicas

Previamente se han discutido y mencionado los distintos parámetros que afectan los aspectos mecanísticos de la reacción de geopolimerización, sin embargo, no se ha mencionado su efecto en los aspectos prácticos de los geopolímeros. Los geopolímeros, como se mencionó anteriormente, son de gran interés debido su potencial uso como material de construcción. Para esto, es necesario que posean propiedades adecuadas, especialmente la resistencia mecánica a la compresión y flexión.

Con el fin de optimizar estas propiedades existen numerosos estudios respecto al efecto de la cantidad de base (NaOH) y silicato soluble en la solución activadora, del tiempo de curado y de la temperatura de curado, estos últimos parámetros corresponden al tiempo y la temperatura a la cual se deja reaccionar el geopolímero.^{30,61-68} En la figura 13 se presentan como ejemplo una serie de gráficos que resumen el efecto de estos parámetros en la resistencia a la compresión, en ellos se muestra el tiempo y las distintas temperaturas de curado y la concentración de NaOH en la solución activadora (presentado como porcentaje de sodio en peso).⁶⁷ Se puede apreciar que para cantidades bajas de NaOH (6% y 8%), la resistencia a la compresión aumenta con la temperatura de curado, hasta alcanzar una resistencia a la compresión máxima a la temperatura de 95°C, independientemente del tiempo de curado. Similarmente, los geopolímeros preparados con concentraciones altas de NaOH (12% y 14%), también independientemente del tiempo de curado, presentan un incremento en su resistencia a la compresión al incrementar la temperatura de curado, sin llegar a un máximo. Entonces, se puede ver claramente que tanto el NaOH como la temperatura de curado afectan la resistencia a la compresión del geopolímero final.

Se podría esperar que una mayor temperatura beneficie la cinética de la reacción, permitiendo así un mayor desarrollo del geopolímero y, por ende, una mayor resistencia a la compresión. Sin embargo, esta tendencia solo se observa en los geopolímeros con alto

contenido de NaOH. En este sentido, se ha reportado que un incremento en la temperatura de curado puede también causar la evaporación del agua en la solución activadora, siendo este el medio de reacción.⁶⁴ Una reducción rápida en la cantidad de agua podría remover o reducir el medio de reacción, lo cual dificultaría el desplazamiento de los reactantes y, por ende, haría que la reacción se produzca de una manera mucho más lenta hasta llegar a un punto en el cual no avance más. Esto produce un impacto negativo en las propiedades mecánicas finales del material porque no se completa la reacción. En muestras con un alto contenido de NaOH, la reacción se da más rápidamente, por lo cual la evaporación del agua no es un factor tan determinante.

El tiempo de curado también tiene un efecto directo en la resistencia a la compresión del geopolímero. En la figura 13, se aprecia que los geopolímeros curados por 48 h presentaron mayores resistencias a la compresión que los análogos curados a 24 h, independientemente de la concentración de NaOH y de la temperatura de curado.⁶²

También se han realizado estudios que comparan el efecto de distintos tiempos y temperaturas de curado. La figura 14 muestra la resistencia a la compresión de geopolímeros de *fly ash* curados a diferentes temperaturas y por tiempos distintos. Estos fueron curados en horno, para luego terminar de curar a temperatura ambiente. El tiempo de curado total en días se muestra en el eje x, la temperatura de curado en horno en la parte superior y el tiempo de curado en horno en la leyenda.

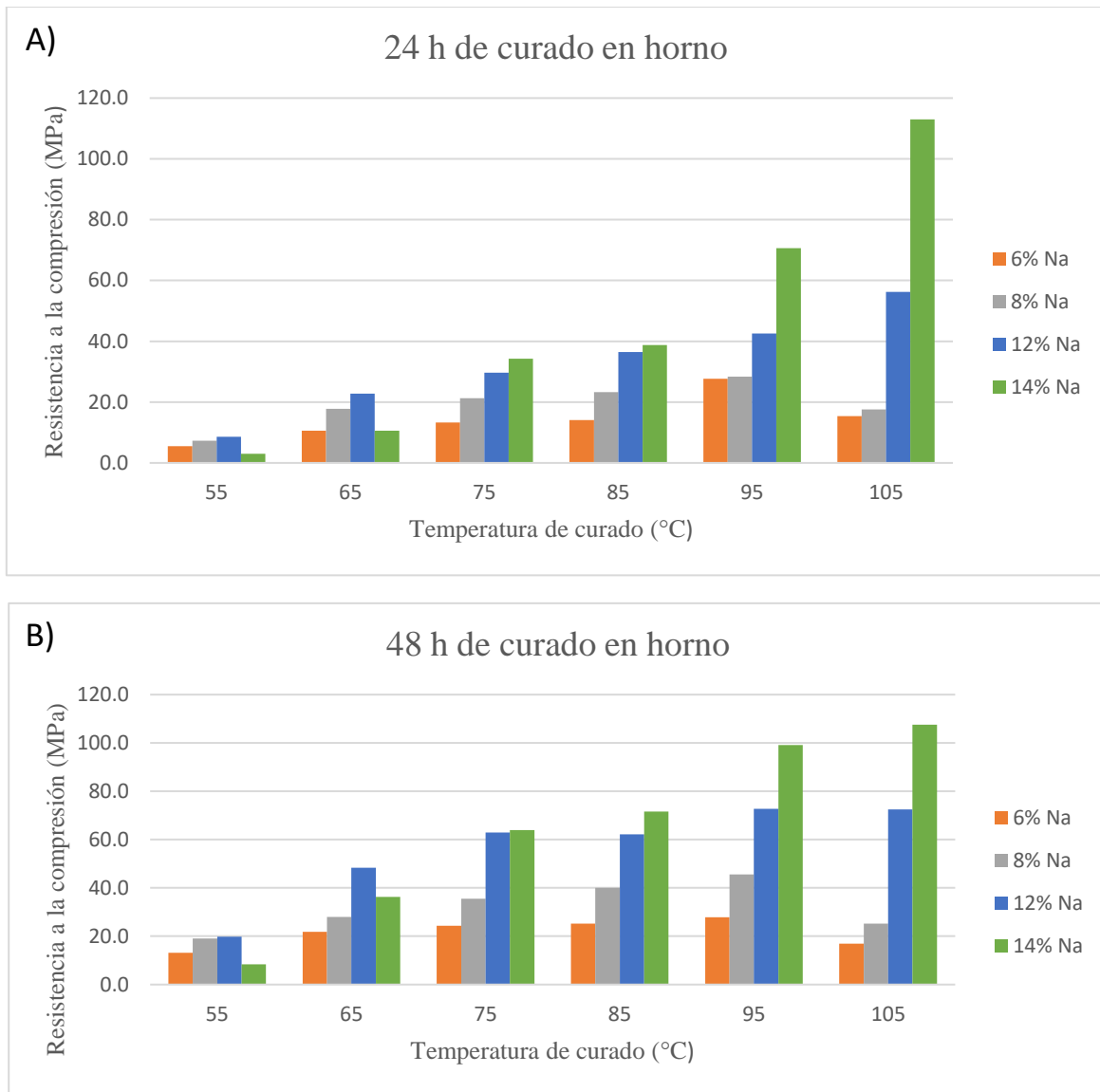


Figura 13: Gráficas de resistencia a la compresión de geopolímeros de *fly ash* en función a la temperatura de curado y NaOH con tiempos de curado de: A) 24 h y B) 48 h.⁶²

En primer lugar, en la figura 14 se observa que el efecto de curado a temperaturas por encima del ambiente (curado en horno) tiene un efecto inmediato, lo que se refleja en una mayor resistencia a la compresión a un día. Además, también se observa que independientemente de la temperatura de curado, aquellos geopolímeros que fueron curados en horno por más tiempo resultaron tener una mayor resistencia a la compresión a 1 día. A pesar de esto, se ve que después de 7 días, las resistencias a la compresión de los geopolímeros son prácticamente iguales, independientemente del tiempo de curado en horno, dando a entender que, a largo plazo, el calentamiento en horno no presenta ventaja alguna. Para reforzar

estos resultados, los investigadores también hicieron pruebas para geopolímeros sin curado en horno, y obtuvieron resistencias a la compresión similares a aquellos geopolímeros que fueron calentados inicialmente.⁶⁷ Es más, en la figura 14 se logra observar que aquellos geopolímeros con solo 1h de curado en horno a 60°C y 80°C presentan una mayor resistencia a la compresión después de 28 días. Esto se podría deber a que, en este caso, el agua se evaporó más lentamente, permitiendo una mejor y más completa reacción. También se puede observar que aquellos geopolímeros curados a temperaturas superiores a 40°C presentaron resistencias a la compresión menores que aquellos curados a 40°C, probablemente por el mismo motivo.

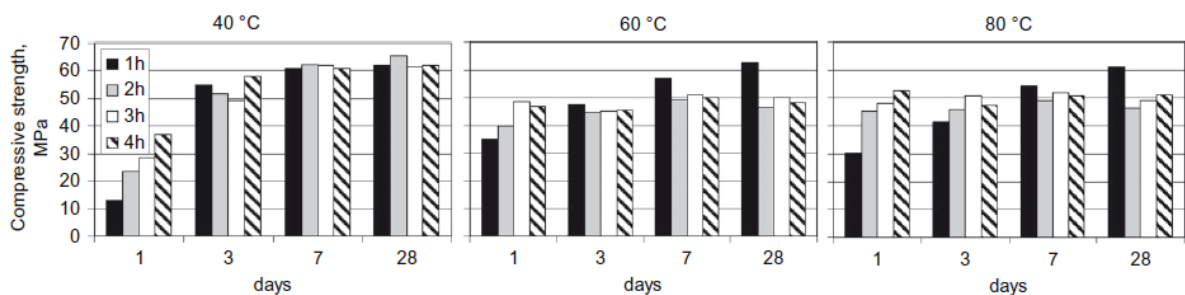


Figura 14: Efecto del tiempo de curado, temperatura de curado y duración total del curado en la resistencia a la compresión en geopolímeros de *fly ash*.⁶⁷

En resumen, se ha visto que las condiciones de curado y la cantidad de hidróxido de sodio en la solución activadora tiene un efecto claro en la resistencia a compresión final del geopolímero. Además, aquellos geopolímeros activados con bajas concentraciones de hidróxido de sodio presentan una temperatura de curado óptima, a diferencia de aquellos activados con altas concentraciones de hidróxido de sodio que no la presentan. Asimismo, se ha visto que el curado en horno acelera la reacción, pero no presenta ventajas a largo plazo frente al curado a temperatura ambiente.

4. Conclusiones

Los geopolímeros pueden ser una alternativa a materiales de construcción no sostenibles como el cemento Portland ordinario. Estos materiales presentan ventajas frente al OPC, pues emiten una menor cantidad de gases de efecto invernadero durante su producción y pueden ser producidos a partir de desechos industriales.

Los geopolímeros son preparados a partir de materia prima rica en aluminio y silicio, mediante su activación con una solución compuesta normalmente de silicato soluble e hidróxido de sodio, lo que da lugar a una red de aluminosilicatos tridimensional. Las materias primas pueden variar en composición, tamaño de partícula y cristalinidad. La composición de la solución activadora dependerá de las propiedades químicas y físicas de la materia prima. Las propiedades de los geopolímeros varían dependiendo de la materia prima, la solución activadora y las condiciones de curado.

Los aspectos mecanísticos de la reacción de geopolimerización han sido estudiados por espectroscopía IR y RMN-²⁹Si, lo cual permitió elucidar el rol de las distintas especies involucradas en la formación de geopolímeros, principalmente para geopolímeros de *fly ash*. Investigaciones en los últimos años han podido elucidar el rol de los componentes de la solución activadora (hidróxido de sodio y silicato soluble) en la reacción, principalmente en la etapa de disolución de la materia prima. Los iones hidróxido juegan un papel crucial en la disolución de la materia prima, para permitir la disociación de oligómeros de distintos tamaños, principalmente de aluminatos. Estos aluminatos pueden adsorberse en la superficie de las partículas de materia prima, inhibiendo su disolución, por lo cual, una mayor velocidad de liberación de aluminato conllevaría una ralentización de la reacción. Similarmente, se ha visto que los cationes sodio cumplen un rol crucial en la estabilización de los aniones formados en la solución, así como en la debilitación de los enlaces Si—O—T (T= Si, Al) presentes en la

materia prima, facilitando así su disolución. Finalmente, el silicato soluble de la solución activadora y de la materia prima aceleran la geopolimerización al reaccionar con el aluminato disuelto formando geles iniciales, lo cual disminuye el efecto inhibitor del aluminato sobre la materia prima.

La geometría tetraédrica de los átomos de silicio y aluminio en los geopolímeros se ha estudiado por RMN, lo cual, ha brindado suficiente información para plantear un mecanismo de reacción, a grandes rasgos, para la reacción de geopolimerización. El mecanismo consistiría de 5 etapas: la disolución de la materia prima, la inhibición por adsorción de aluminatos en la superficie de la materia prima, la desorción y reacción de los aluminatos para la formación de un gel inicial, condensación y reacomodo de especies disueltas pequeñas y, finalmente, la condensación de los geles ya desarrollados.

Se ha estudiado también el efecto de las condiciones de curado y la cantidad de NaOH en la solución activadora en las propiedades mecánicas de los geopolímeros. Se ha visto que ambos factores afectan las propiedades finales del material. Similarmente, es posible optimizar la formulación del geopolímero mediante la modificación de los parámetros mencionados hasta obtener las propiedades óptimas para la aplicación de interés.

Si bien en la literatura existen estudios de carácter mecanístico y estudios de las propiedades mecánicas de los geopolímeros, la gran mayoría se centra en el *fly ash*, por lo cual sería bueno ampliar esto a otras materias primas. Asimismo, sería importante realizar investigaciones que correlacionen la estructura química en los geopolímeros, estudiados con técnicas espectroscópicas, con las propiedades mecánicas del material. En resumen, el futuro de esta rama de investigación podría ampliarse con el estudio de materias prima nuevas y el efecto de las mismas en las propiedades físicas y químicas del producto final.

5. Bibliografía

- (1) Australian Government, D. of the E. and E. Understanding Climate Change <http://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science-data/climate-science/understanding-climate-change/indicators> (accessed Mar 15, 2019).
- (2) Olivier, J. G. J.; Janssens-Maenhout, G.; Muntean, M.; Peters, J. A. H. W. *Trends in Global CO₂ Emissions: 2013 Report*; 2013.
- (3) Olivier, J. G. J. (PBL); Janssens-Maenhout, G. (EC-J.); Muntean, M. (EC-J.); Peters, J. A. H. W. (PBL). Trends in Global CO₂ Emissions: 2016 Report. *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency Eur. Comm. Jt. Res. Cent.* **2016**.
- (4) Mindess, S.; Young, J. F.; Darwin, D. Concrete. In *Concrete*; Pearson Education, Inc.: Upper Saddle River, New Jersey, 2003; pp 15–56.
- (5) Sangita, B. Comparison of Compressive Strength of Various Brands of Cement. *Int. J. Adv. Mech. Civ. Eng.* **2016**, 3 (3), 110–112.
- (6) ASOCEM. *Panorama Mundial de La Industria Del Cemento*; Lima, Perú, 2018.
- (7) Jahren, P.; Sui, T. 6.3 NEW RAW MATERIALS/LOW ENERGY AND LOW CO₂ CEMENTS. In *Concrete and Sustainability*; Taylor & Francis Group: Boca Ratón, Florida, 2014; pp 365–373.
- (8) Jahren, P.; Sui, T. 3.2 CO₂ EMISSION FROM CEMENT AND CONCRETE PRODUCTION. In *Concrete and Sustainability*; Taylor & Francis Group: Boca Ratón, Florida, 2014; pp 85–89.
- (9) Jahren, P.; Sui, T. 3.4 ABSORPTION/CARBONATION. In *Concrete and Sustainability*; Taylor & Francis Group: Boca Ratón, Florida, 2014; pp 92–99.
- (10) Jahren, P.; Sui, T. 3.3 EMISSION OF OTHER GREENHOUSE GASES. In *Concrete and Sustainability*; Taylor & Francis Group: Boca Ratón, Florida, 2014; pp 89–92.
- (11) Xu, D. Developing Eco-Cement Industry in China. International Workshop on Cement and Concrete Technology for Sustainable Development, Xi'an, China. 2009.
- (12) Klein, M.; Rose, D. Development of CCME National Guidelines for Cement Kilns. In CANMET/ACI International Symposium on Sustainable Development of the Cement and Concrete Industry, Ottawa, Canada 1998, pp 16–29.
- (13) GreenHouse Gas Protocol. *Global Warming Potential Values*; 2015. http://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%28Feb%2016%2016%29_1.pdf.
- (14) Ghosh, S. Nox Reduction by Using Urea Injection and Marine Ferromanganese Nodule as Scr of a Diesel Engine Fuled With Soybean Oil Methyl Ester (Some). *IOSR J. Eng.* **2013**, 03 (03), 33–39.
- (15) Binici, H.; Aksogan, O.; Shah, T. Investigation of Fibre Reinforced Mud Brick as a Building Material. *Constr. Build. Mater.* **2005**, 19, 313–318.
- (16) Illampas, R.; Ioannou, I.; Charmpis, D. C. Adobe Bricks under Compression: Experimental Investigation and Derivation of Stress-Strain Equation. *Constr. Build. Mater.* **2014**, 53, 83–90.
- (17) Piattoni, Q.; Quagliarini, E.; Lenci, S. Experimental Analysis and Modelling of the Mechanical Behaviour of Earthen Bricks. *Constr. Build. Mater.* **2011**, 25 (4), 2067–2075.
- (18) Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. Earth Construction: Lessons from the Past for Future Eco-Efficient Construction. *Constr. Build. Mater.* **2012**, 29, 512–519.

- (19) Davidovits, J.; Izquierdo, M.; Querol, X.; Antennuci, D.; Nugteren, H.; Butselaar-Orthlieb, V.; Fernandez-Pereira, C.; Luna, Y. *The European Research Project GEOASH: Geopolymer Cement Based on European Coal Fly Ashes*; 2014.
- (20) Turner, L. K.; Collins, F. G. Carbon Dioxide Equivalent (CO₂-e) Emissions: A Comparison between Geopolymer and OPC Cement Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *43*, 125–130.
- (21) Davidovits, J. *False Values on CO₂ Emission for Geopolymer Cement / Concrete*; 2015. http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/False-CO2-values.pdf
- (22) Fawer, M.; Concannon, M.; Rieber, W. Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates. *Int. J. Life Cycle Assess.* **1999**, *4* (4), 207–212.
- (23) Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications. In *Geopolymer chemistry and Applications*; Davidovits, J., Ed.; Lightning Source UK Ltd.: Saint-Quentin, 2015; pp 413–620.
- (24) Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; Van Deventer, J. S. J. Geopolymer Technology: The Current State of the Art. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (9), 2917–2933.
- (25) He, J.; Jie, Y.; Zhang, J.; Yu, Y.; Zhang, G. Synthesis and Characterization of Red Mud and Rice Husk Ash-Based Geopolymer Composites. *Cem. Concr. Compos.* **2013**, *37* (1), 108–118.
- (26) Institute, G. Geop Chemical Structure and applications <https://www.geopolymer.org/science/chemical-structure-and-applications/> (accessed Jul 1, 2019).
- (27) Ramezani-pour, A. A. Cement Replacement Materials-Fly Ash. In *Cement Replacement Materials*; Springer-Verlag: Tehran, Iran, 2014; pp 47–145.
- (28) Ahmaruzzaman, M. A Review on the Utilization of Fly Ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36* (3), 327–363.
- (29) Carette, G. G.; Malhotra, V. M. Characterization of Canadian Fly Ashes and Their Relative Performance in Concrete. *Can. J. Civ. Eng.* **2010**, *14* (5), 667–682.
- (30) Rattanasak, U.; Chindaprasirt, P. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. *Miner. Eng.* **2009**, *22*, 1073–1078.
- (31) Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw, D. M. J.; Rangan, B. V. On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. *ACI Mater. J.* **2004**, *101* (6), 467–472.
- (32) Ramezani-pour, A. A. Cement Replacement Materials-MetaKaolin. In *Cement Replacement Materials*; Springer-Verlag: Tehran, Iran, 2014; pp 225–255.
- (33) Li, C.; Sun, H.; Li, L. A Review: The Comparison between Alkali-Activated Slag (Si + Ca) and Metakaolin (Si + Al) Cements. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 1341–1349.
- (34) Duxson, P.; Mallicoat, S. W.; Lukey, G. C.; Kriven, W. M.; van Deventer, J. S. J. The Effect of Alkali and Si/Al Ratio on the Development of Mechanical Properties of Metakaolin-Based Geopolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *292*, 8–20.
- (35) Chen, L.; Wang, Z.; Wang, Y.; Feng, J. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials (Basel)*. **2016**, *9* (9), 1–12.
- (36) Ramezani-pour, A. A. Cement Replacement Materials - Slag. In *Cement Replacement Materials*; Springer-Verlag: Tehran, Iran, 2014; pp 157–192.
- (37) van Oss, H. G. *Iron and Steel Slag*; 2015. https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel_slag/mcs-2015-fesla.pdf

- (38) Payá, J.; Monzó, J.; Borrachero, M. V. Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue (FC3R): An Excellent Mineral by-Product for Improving Early-Strength Development of Cement Mixtures. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (11), 1773–1779.
- (39) Rodríguez, E. D.; Bernal, S. A.; Provis, J. L.; Gehman, J. D.; Monzó, J. M.; Payá, J.; Borrachero, M. V. Geopolymers Based on Spent Catalyst Residue from a Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process. *Fuel* **2013**, *109*, 493–502.
- (40) Marafi, M.; Stanislaus, A. Spent Catalyst Waste Management: A Review. Part I-Developments in Hydroprocessing Catalyst Waste Reduction and Use. *Resour. Conserv. Recycl.* **2008**, *52* (6), 859–873.
- (41) Trocheza, J. J.; De Gutiérrez, R. M.; Riveraa, J.; Bernalb, S. A. Synthesis of Geopolymer from Spent FCC: Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ Molar Ratios. *Mater. Constr.* **2015**, *65* (317), e046.
- (42) Tashima, M. M.; Akasaki, J. L.; Melges, J. L. P.; Soriano, L.; Monzó, J.; Payá, J.; Borrachero, M. V. Alkali Activated Materials Based on Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC Ratio on Mechanical Strength and Microstructure. *Fuel* **2013**, *108*, 833–839.
- (43) Ramezani pour, A. A. Cement Replacement Materials-Silica Fume. In *Cement Replacement Materials*; Springer-Verlag: Tehran, Iran, 2014; pp 193–223.
- (44) Brew, D. R. M.; Mackenzie, K. J. D. Geopolymer Synthesis Using Silica Fume and Sodium Aluminate. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (11), 3990–3993.
- (45) Nazari, A.; Bagheri, A.; Riahi, S. Properties of Geopolymer with Seeded Fly Ash and Rice Husk Bark Ash. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528* (24), 7395–7401.
- (46) Ramezani pour, A. A. Cement Replacement Materials - Rice Husk Ash. In *Cement Replacement Materials*; Springer-Verlag: Tehran, Iran, 2014; pp 257–298.
- (47) Songpiriyakij, S.; Kubprasit, T.; Jaturapitakkul, C.; Chindaprasirt, P. Compressive Strength and Degree of Reaction of Biomass- and Fly Ash-Based Geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24* (3), 236–240.
- (48) V. D. Glukhovskiy. Soil Silicates (Gruntosilikaty). *Kiev, USSR Budivel'nik Publ.* **1959**.
- (49) Rees, C. A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. The Mechanism of Geopolymer Gel Formation Investigated through Seeded Nucleation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *318* (1–3), 97–105.
- (50) Iler, R. K. Effect of Adsorbed Alumina on the Solubility of Amorphous Silica in Water. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *43* (2), 399–408.
- (51) Lee, W. K. W.; Van Deventer, J. S. J. Structural Reorganisation of Class F Fly Ash in Alkaline Silicate Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects.* **2002**, *211* (1), 49–66.
- (52) Rees, C. A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation. *Langmuir* **2007**, *23* (17), 9076–9082.
- (53) Hajimohammadi, A.; Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5199–5208.
- (54) Rees, C. A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging. *Langmuir* **2007**, *23* (15), 8170–8179.
- (55) Hajimohammadi, A.; Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. The Effect of Silica Availability on

- the Mechanism of Geopolymerisation. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41* (3), 210–216.
- (56) Hajimohammadi, A.; van Deventer, J. S. J. Dissolution Behaviour of Source Materials for Synthesis of Geopolymer Binders: A Kinetic Approach. *Int. J. Miner. Process.* **2015**, *153*, 80–86.
- (57) Bouzoubaâ, N.; Zhang, M. H.; Bilodeau, A.; Malhotra, V. M. The Effect of Grinding on the Physical Properties of Fly Ashes and a Portland Cement Clinker. *Cem. Concr. Res.* **1997**, *27* (12), 1861–1874.
- (58) Walkley, B.; San Nicolas, R.; Sani, M. A.; Gehman, J. D.; Van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. Phase Evolution of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Gels in Synthetic Aluminosilicate Binders. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (13), 5521–5535.
- (59) Stepanov, A. G. Zeolite Characterization. In *Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science*; Elsevier B.V., 2016; pp 149–165.
- (60) Walkley, B.; San Nicolas, R.; Sani, M. A.; Gehman, J. D.; van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. Synthesis of Stoichiometrically Controlled Reactive Aluminosilicate and Calcium-Aluminosilicate Powders. *Powder Technol.* **2016**, *297*, 17–33.
- (61) Silva, G.; Castañeda, D.; Kim, S.; Castañeda, A.; Bertolotti, B.; Ortega-San-Martin, L.; Nakamatsu, J.; Aguilar, R. Analysis of the Production Conditions of Geopolymer Matrices from Natural Pozzolana and Fired Clay Brick Wastes. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *215*, 633–643.
- (62) Atiş, C. D.; Görür, E. B.; Karahan, O.; Bilim, C.; Ilkentapar, S.; Luga, E. Very High Strength (120 MPa) Class F Fly Ash Geopolymer Mortar Activated at Different NaOH Amount, Heat Curing Temperature and Heat Curing Duration. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *96*, 673–678.
- (63) Djobo, J. N. Y.; Elimbi, A.; Tchakouté, H. K.; Kumar, S. Reactivity of Volcanic Ash in Alkaline Medium, Microstructural and Strength Characteristics of Resulting Geopolymers under Different Synthesis Conditions. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (22), 10301–10317.
- (64) Strydom, C. a.; Swanepoel, J. C. Utilisation of Fly Ash in a Geopolymeric Material. *Appl. Geochemistry* **2002**, *17* (8), 1143–1148.
- (65) Khale, D.; Chaudhary, R. Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development: A Review. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (3), 729–746.
- (66) Komnitsas, K.; Zaharaki, D.; Vlachou, A.; Bartzas, G.; Galetakis, M. Effect of Synthesis Parameters on the Quality of Construction and Demolition Wastes (CDW) Geopolymers. *Adv. Powder Technol.* **2015**, *26* (2), 368–376.
- (67) Rovnaník, P. Effect of Curing Temperature on the Development of Hard Structure of Metakaolin-Based Geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24* (7), 1176–1183.
- (68) Adam, A. A.; Horiato. The Effect of Temperature and Duration of Curing on the Strength of Fly Ash Based Geopolymer Mortar. *Procedia Eng.* **2014**, *95* (Scscm), 410–414.